

Библиотека учителя химии

Н.С. Ахметов

АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ КУРСА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ





Библиотека учителя химии

Основана в 1976 году

Н.С. Ахметов

АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ КУРСА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

КНИГА ДЛЯ УЧИТЕЛЯ

МОСКВА
«ПРОСВЕЩЕНИЕ»
1991

ББК 74.265.7
А95

Рецензент:
профессор Б. Н. Иваиов-Эмии
(Московскнй государствениый педагогический иститут
им. В. И. Ленина)

Ахметов Н. С.

А95 Актуальные вопросы курса неорганической химии: Кн. для учителя.— М.: Просвещение, 1991.—224 с.: ил.— (Б-ка учителя химии).— ISBN 5-09-002630-0.

Доступио, иа высоком иаучиом уровие автор раскрывает иаиболее сложиые вопросы курса иеорганической химии, что позволит учителю овладеть теоретическим и методическим обосиоваиием курса и творчески подойтн к его преподаванию.

В пособии акцеитируется виимаиие иа раскрытии логики осиов современиой науки. В каждом разделе помещеиы для самопроверки упражиеиия, содержащие вопросы: почему? Какнм образом? Как объяснить?

А $\frac{4306010000-698}{103(03)-91}$ подписное

ББК 74.265.7

ISBN 5-09-002630-0

> Химия, как и всякая наука, есть в одно время и средство, и цель. Она есть средство для достижения тех или других практических, в общем смысле этого слова, стремлений. Так, при содействии ее облегчается обладание веществом в разных его видах, она дает новую возможность пользоваться силами природы, указывает способы получения и свойства множества веществ и т. п. В этом смысле химия близка к делам заводчика и мастера, роль ее служебная: она составляет средство для достижения блага. К этому, уже почтейнейшему свойству присоединяется, однако, другое: в химии, как и в каждой выработанной науке, есть ряд стремлений высших, не ограничиваемых временными и частными целями (хотя и приводящих к ним и нисколько им не противоречащих), и знакомство с нею в этом отношении, воодушевляющее ее приверженцев и деятелей, выражается прежде всего известным мировоззрением на предмет ее исследований.
>
> *Д. И. Менделеев*

ПРЕДИСЛОВИЕ

В книге излагаются некоторые положения химической науки, которые, по мнению автора, актуальны для современного школьного курса неорганической химии.

В течение многих лет химическая общественность справедливо отмечает, что в школе химия преподается не как научная дисциплина, а как собрание сведений для запоминания, в особенности это касается курса неорганической химии. Уровень изложения теоретических положений науки в этом курсе таков, что не позволяет использовать их как инструмент познания веществ и закономерностей химических превращений, проводить обобщения фактического материала по химии элементов.

За время обучения химии — науки о химических превращениях веществ — учащиеся не получают ответ на главный вопрос: почему протекают химические реакции? Практически не обсуждается строение и вытекающие отсюда свойства кристаллических веществ, наиболее распространенных среди неорганических соединений. Отсутствие стройной системы изучения фундаментальных основ теории строения и учения о химическом процессе не позволяет раскрыть причинно-следственные связи, и поэтому учащиеся за химическими формулами и уравнениями часто не видят конкретного вещества с присущей ему совокупностью свойств и не видят сущности химического превращения.

По глубокому убеждению автора этой книги, школьный курс химии должен отвечать на вопросы «почему?» и «как?», развивая тем самым творческий потенциал учащихся. А для этого курс

должен строиться на тех же положениях, на которых основана сегодняшняя наука, т. е. на квантовомеханических, структурных, термодинамических и кинетических представлениях, и отражать современные представления о строении атома; периодическом законе и периодической системе химических элементов; природе химической связи и строении веществ; понятиях валентности, степени окисления, координационного числа; связи между строением вещества и его свойствами; движущих силах химических реакций, обусловливающих их возможность; принципах управления химическим процессом для получения веществ с заданными свойствами; принципах перехода от химической реакции к технологическому процессу; возможностях химии и химической технологии в решении народнохозяйственных задач и экологических проблем. На этих же принципах должен подбираться подлежащий изучению фактический материал химии элементов.

Повышение научно-теоретического уровня обучения химии позволит сократить чисто описательный фактический материал, приведет к усилению межпредметных связей с другими естественными дисциплинами, более глубокой связи теории с практикой, сделает более предметным участие учащихся в общественно полезном труде.

Разумеется, что учебная дисциплина должна быть на уровне понимания учащегося и в то же время способствовать развитию его творческих возможностей. Методическая работа по перестройке школьного химического образования должна заключаться в «переработке науки в учебную дисциплину», создании новых методических приемов, а не в подчинении фактов и закономерностей химической науки безнадежно устаревшим методическим схемам.

Автор надеется, что эта книга поможет в методической работе учителя по совершенствованию преподавания некоторых вопросов курса неорганической химии в общеобразовательной школе.

Автор сердечно благодарен профессору Б. Н. Иванову-Эмину за ценные советы при обсуждении рукописи.

Для кардинального совершенствования преподавания химии необходима компьютеризация учебного процесса. Опыт использования компьютерной техники при преподавании неорганической химии в VIII—IX классах отражен в учебных пособиях Д. М. Шакировой и др. Неорганическая химия компьютерная поддержка курса 8, 9. (М.: «Просвещение», 1991, 1992).

Эти пособия позволяют учащимся в диалоге с компьютером обсуждать первоначальные химические понятия, важнейшие классы неорганических соединений, периодическую систему химических элементов и строение атома, общие закономерности химических реакций и пр. При изучении периодической системы химических элементов и строения атомов можно рекомендовать компьютерную программу «Ядро атома», «Электронное строение атомов химических элементов», «Энергия ионизации атомов».

> Как там ни рассуждайте и ни критикуйте историю, а людскому уму мало одних частностей: необходимы сперва систематические обобщения... Если еще нет развития всех или хоть большей части этих обобщений, знание — еще не наука, не сила, а рабство перед изучаемым.
>
> *Д. И. Менделеев*

ВВЕДЕНИЕ

Химию можно определить как *науку, изучающую вещества и процессы их превращения, сопровождающиеся изменением состава и структуры.* Возможны и многие другие определения химии. Но, любое определение не может охватить все стороны существа определяемого понятия.

Химия возникла и развивалась постольку, поскольку удовлетворяет потребностям человека. Как пишет В. И. Кузнецов, «...химия как таковая всегда была нужна человечеству преимущественно для того, чтобы получать из веществ природы по возможности все необходимые материалы — металлы и керамику, известь и цемент, стекло и бетон, красители и фармацевтические препараты, взрывчатые вещества и искусственные горючие материалы, каучук и пластмассы, химические волокна и материалы с заданными электрофизическими свойствами... Поэтому все химические знания... объединяет одна-единственная непреходящая и главная задача химии — задача получения веществ с необходимыми свойствами. Но, чтобы реализовать эту производственную задачу, надо уметь из одних веществ производить другие, т. е. осуществлять их качественные превращения. А поскольку качество — это совокупность свойств вещества, надо знать, как управлять его свойствами, знать, от чего зависят эти свойства. Иначе говоря, чтобы решить названную производственную задачу, химия одновременно должна решать теоретическую задачу генезиса свойств вещества». (Кузнецов В. И. Общая химия.— М.: Высшая школа, 1989.)

Историю развития теоретических основ химии можно представить в виде следующих этапов (рис. 1).

В период зарождения химии как науки (вторая половина XVII в.) возникло учение о составе. Объяснение свойств веществ связывалось с их составом, а изменением состава объяснялось химическое превращение. Последующее становление учения о составе определило открытие стехиометрических законов, развитие понятия химического элемента и представлений о валентности, открытие периодического закона и создание периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, методов исследования состава соединений и др.

Следующий этап развития химии и химического производства связан с зарождением структурной химии (XIX в.). Было замечено,

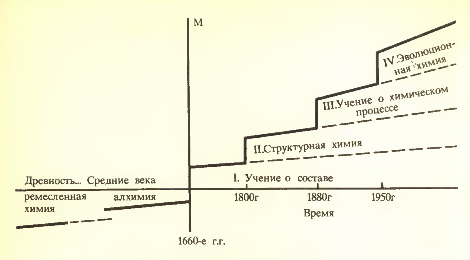


Рис. 1. Иерархия уровней химических знаний, или концептуальные системы химии: М — массив научной информации

что огромное разнообразие веществ растительного и животного происхождения образовано весьма небольшим числом химических элементов (углерод, водород, кислород, азот и некоторые другие). К тому же, при одинаковом составе вещества имеют разные свойства. Это означало, что свойства веществ зависят не только от состава, но и от структуры. Если при зарождении химии как науки главным направлением был химический анализ, то с появлением структурной химии — органический синтез. Сегодня структурная химия строится на квантовомеханических представлениях о химической связи, строении молекул и кристаллов, на методах исследования структуры веществ, изучении влияния структуры на свойства веществ и пр.

Выделяется этап в развитии химии, который характеризуется возникновением (конец XIX в.) и развитием учения о химическом процессе — о его принципиальной возможности и условиях протекания. Это было вызвано резким возрастанием потребностей и масштабов производства продуктов химической переработки нефтяного сырья. Учение о химическом процессе рассматривает энергетику химических процессов, химическое равновесие и условия его смещения, кинетику и механизмы реакций и т. д.

В наши дни наблюдается новый этап развития химии, который направлен на создание наиболее экономичного и экологически «чистого» химического производства, использование в промышленных масштабах закономерностей химических превращений живой природы.

I. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Под именем элементов должно подразумевать те материальные составные части простых и сложных тел, которые придают им известную совокупность физических и химических свойств. Если простому телу соответствует понятие о частице, то элементу отвечает понятие об атоме. Углерод есть элемент, а уголь, графит, алмаз суть тела простые.

Д. И. Менделеев

Понятие о химическом элементе. Ядерная модель атома. Протоны, нейтроны, электроны. Дефект массы. Магические ядра. Космическая распространенность химических элементов. Химические элементы в земной коре. Радиоактивность. Превращение химических элементов. Ядерная химия. Ядерные реакции. Синтез химических элементов. Ядерные реакции в природе. Происхождение химических элементов.

ПОНЯТИЕ «ХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ»

Современное представление о химическом элементе сформировалось после открытия Д. И. Менделеевым периодического закона и создания ядерной модели атома.

Химический элемент — это совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

ЯДРО АТОМА ХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Ядро атома состоит из *нуклонов* — протонов и нейтронов. Носители положительного заряда — протоны определяют заряд ядра и, следовательно, атомный (порядковый) номер химического элемента. Ядро окружено облаком отрицательно заряженных электронов.

Основные характеристики элементарных частиц, образующих атом,— протона, нейтрона и электрона — приведены в таблице 1.

Таблица 1. **Сведения о некоторых элементарных частицах**

Частица	Символ	Масса покоя		Заряд, Кл
		кг	относительная масса, а. е. м.	
Протон	p	$1{,}673 \cdot 10^{-27}$	1,007276	$1{,}602 \cdot 10^{-19}$
Нейтрон	n	$1{,}675 \cdot 10^{-27}$	1,008665	0
Электрон	e	$9{,}109 \cdot 10^{-31}$	0,000549	$1{,}602 \cdot 10^{-19}$

Масса электрона почти в 1 840 раз меньше массы нуклона. Поэтому масса атома практически определяется массой нуклонов. Размер же атома определяется электронным облаком. Радиус атома порядка 10^{-8} см, а его ядра — около 10^{-12}—10^{-13} см.

Важной характеристикой ядра является массовое (нуклонное) число A, которое равно общему числу нуклонов — протонов Z и нейтронов N, входящих в состав ядра:

$$A = Z + N$$

Разновидность атомных ядер, характеризующихся определенным числом протонов Z и нейтронов N, называют ***нуклидом***. Нуклиды с одинаковыми Z, но разными N называют ***изотопами***. Так, изотопами кальция являются $^{40}_{20}Ca$ (20 p, 20 n), $^{42}_{20}Ca$ (20 p, 22 n), $^{43}_{20}Ca$ (20 p, 23 n). Массовое число и атомный номер элемента (число протонов) обозначают числовыми индексами слева от символа химического элемента: верхний индекс означает массовое число, нижний — заряд ядра.

В качестве единицы масс элементарных частиц применяется атомная единица массы (а. е. м.): она равна 1/12 массы нуклида ^{12}C (1 а. е. м. $= 1{,}6605655 \cdot 10^{-27}$ кг). Масса ядра всегда меньше арифметической суммы масс протонов и нейтронов, входящих в его состав. Разность между этими величинами называется *дефектом массы*. Так, масса изотопа гелия $^{4}_{2}He$ (2 p, 2 n) равна 4,0015506 а. е. м., тогда как сумма масс двух протонов ($2 \cdot 1{,}007276$ а. е. м.) и двух нейтронов ($2 \cdot 1{,}008665$ а. е. м.) составляет 4,031882 а. е. м. Дефект массы равен 0,030376 а. е. м.

Дефект массы соответствует энергии, которая выделяется при образовании ядра из свободных протонов и нейтронов и может быть вычислена из соотношения Эйнштейна:

$$E = mc^2,$$

где E — энергия; m — дефект массы; c — скорость света в вакууме ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Так как значение c^2 очень велико, то даже небольшое уменьшение массы отвечает выделению очень большого количества энергии.

Согласно этому соотношению уменьшение массы на 0,030376 а. е. м. (0,030376 а. е. м. $\cdot 1{,}6605655 \cdot 10^{-27}$ кг $= 5{,}44133 \cdot 10^{-29}$ кг) при образовании ядра гелия из двух протонов и двух нейтронов соответствует выделению огромного количества энергии: $E = 5{,}44 \cdot 10^{-29}$ кг $(3 \cdot 10^8$ м/с$)^2 = 4{,}5 \cdot 10^{-13}$ Дж/атом $= 2{,}7 \cdot 10^{11}$ Дж/моль. Отсюда средняя энергия связи в ядре гелия в расчете на 1 нуклон составляет $6{,}75 \cdot 10^{10}$ Дж/моль.

Энергия связи нуклонов в ядрах элементов в миллионы раз превышает энергию химической связи. Поэтому при химических превращениях веществ ядра атомов не разрушаются, т. е. элементы сохраняются.

Известно около 280 стабильных и более 2 000 радиоактивных изотопов. Замечено, что ядра, содержащие следующее число нуклонов:

N	2	8	20	28	50	82	126	152
Z	2	8	20	28	50	82		

выделяются среди других ядер своей повышенной устойчивостью, большей распространенностью в природе. Эти числа были названы *магическими*. Существование магических ядер послужило одним из доводов в пользу оболочечной модели ядра. Согласно этой модели магические числа нуклонов соответствуют завершенным слоям, подобно тому как это наблюдается для электронов в электронной оболочке атома. Ядра могут содержать магическое число протонов или нейтронов, а также тех и других (дважды магические ядра). К дважды магическим относятся ядра $^{4}_{2}$He ($2\ p$, $2\ n$), $^{16}_{8}$O ($8\ p$, $8\ n$), $^{28}_{14}$Si($14\ p$, $14\ n$), $^{40}_{20}$Ca($20\ p$, $20\ n$), $^{208}_{82}$Pb($82\ p$, $126\ n$). По числу протонов магическими являются ядра $_{28}$Ni, $_{50}$Sn, а по числу нейтронов — ^{88}Sr($50\ n$), ^{90}Zr($50\ n$), ^{138}Ba($82\ n$), ^{139}La($82\ n$), ^{140}Ce($82\ n$) и др.

РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДЕ

Космическая распространенность химических элементов. На рисунке 2 приведены данные, характеризующие зависимость космической распространенности химических элементов от их атомного номера. Кривые на рисунке 2 построены на основе данных о составе земной коры, метеоритов, лунного грунта, космических лучей и пр. Как видно, распространенность элементов неравномерно уменьшается с возрастанием атомного номера элементов. Наиболее распространены водород и гелий (космическое вещество почти на $^3/_4$ по массе состоит из водорода и гелия). Относи-

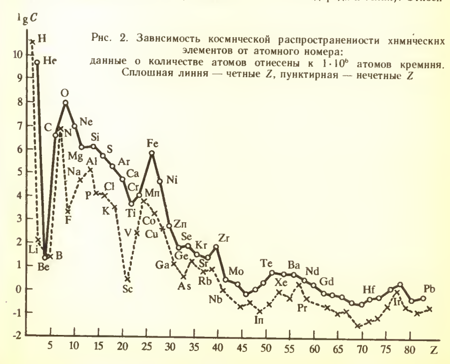


Рис. 2. Зависимость космической распространенности химических элементов от атомного номера:
данные о количестве атомов отнесены к $1 \cdot 10^6$ атомов кремния. Сплошная линия — четные Z, пунктирная — нечетные Z

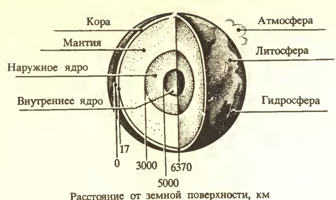


Рис. 3. Схематический разрез Земли и ее структура

тельная распространенность атомных ядер с четным числом протонов (с четным Z) выше, чем с нечетным. Периодически повторяющиеся пики на кривых соответствуют магическим ядрам или близким к ним ядрам $^{4}_{2}He$, $^{16}_{8}O$, $^{28}_{14}Si$, $^{40}_{20}Ca$, $^{90}_{40}Zr$, $^{119}_{50}Sn$, $^{138}_{56}Ba$, $^{208}_{82}Pb$. Элементы с магическими ядрами примерно в 10 раз более распространены, чем соседние с ними элементы.

Распространенность элементов определяется вероятностью ядерных реакций их образования и относительной устойчивостью отдельных изотопов. Изучение распространенности химических элементов проливает свет на происхождение Солнечной системы, позволяет понять происхождение химических элементов.

Распространенность химических элементов на Земле. Характер распространения элементов на Земле сходен с характером их космической распространенности (см. рис. 2). Земля состоит из ядра (внутреннего и внешнего), мантии и коры (рис. 3). Полагают, что мантия почти полностью твердая, внешнее ядро находится в жидком состоянии, а внутреннее ядро — в твердом состоянии. Земная кора и твердый слой мантии составляют литосферу (лито — от греческого камень).

В составе Земли (данные приведены в масс. долях, %) преобладают железо (34,6%), кислород (29,5%), кремний (15,2%), магний (12,7%). Предполагают, что в земном ядре содержится железо (около 80%), никель, кремний, магний. В земной же коре основными являются восемь элементов: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg (табл. 2). В земной коре практически отсутствуют короткоживущие технеций, прометий, астат, франций и трансурановые элементы.

Существенно иной состав гидросферы (табл. 3).

Содержание в земной коре приведенных в таблице 2 элементов составляет около 94,5 мол. доли, %, или 98,5 масс. доли, %. За ними следуют титан, фосфор, водород, марганец.

Многие химические элементы земной коры встречаются в составе минералов. Наиболее распространенные минералы приведены в таблице 4. Обычно применяют тривиальные названия минералов, по химическому составу их называют редко.

Таблица 2. **Наиболее распространенные химические элементы земной коры**

Химический элемент	Содержание (масс. доли, %)	Химический элемент	Содержание (масс. доли, %)
Кислород	47,0	Кальций	2,96
Кремний	29,5	Натрий	2,50
Алюминий	8,05	Калий	2,50
Железо	4,65	Магний	1,87

Таблица 3. **Основные химические элементы гидросферы**

Химический элемент	Содержание (мол. доли, %)	Химический элемент	Содержание (мол. доли, %)
Кислород	85,89	Магний	0,13
Водород	10,80	Сера	0,09
Хлор	1,93	Кальций	0,04
Натрий	1,07	Калий	0,04

Таблица 4. **Типы минералов**

Название	Формула
Простые вещества	
Медь, серебро, золото, висмут, платиновые металлы, сера	
Карбонаты	
Кальцит	$CaCO_3$
Сидерит	$FeCO_3$
Доломит	$CaMg(CO_3)_2$
Магнезит	$FeCO_3$
Смитсонит	$ZnCO_3$
Малахит	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$
Сульфаты	
Барит	$BaSO_4$
Ангидрит	$CaSO_4$
Мирабилит	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Англезит	$PbSO_4$
Галогениды	
Галит	$NaCl$
Сильвин	KCl
Флюорит	CaF_2
Карналлит	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Криолит	Na_3AlF_6
Фосфаты	
Апатит	$Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$
Монацит	$LnPO_4$ (Ln-лантаноиды)
Сульфиды	
Пирит	FeS_2
Сфалерит	ZnS
Халькопирит	$CuFeS_2$
Киноварь	HgS
Сульфиды	
Халькозин	Cu_2S
Гринокит	CdS
Галенит	PbS
Смешанные оксиды	
Хромит	$FeCr_2O_4$
Ильменит	$FeTiO_3$
Хризоберилл	Al_2BeO_4
Колумбит-танталит	$(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$
Гидроксиды	
Гидраргиллит	$Al(OH)_3$
Силикаты	
Циркон	$ZrSiO_4$
Торит	$ThSiO_4$
Топаз	$Al_2(F, OH)_2[SiO_4]$
Тальк	$Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$
Каолинит	$Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$
Оксиды	
Гематит	Fe_2O_3
Кварц	SiO_2
Магнетит	Fe_3O_4
Куприт	Cu_2O
Рутил	TiO_2
Корунд	Al_2O_3
Касситерит	SnO_2
Алюмосиликаты	
Ортоклаз	$K[AlSi_3O_8]$
Мусковит	$KAl_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$
Нефелин	$(Na, K)_2[Al_2Si_2O_8]$
Металлаты	
Перовскит	$CaTiO_3$

Таблица 5. Основные формы существования элементов на Земле

H оксид; углеводороды																	He*
Li силикакты (Li, Be)	Be											B бораты	C карбонаты; углеводороды	N* нитраты	O* оксиды	F галогениды (F, Cl, Br, I)	Ne*
Na хлориды, сульфаты (Na, K, Rb)	Mg карбонаты, сульфаты (Mg, Ca, Sr, Ba)											Al	Si силикаты	P фосфаты	S*	Cl	Ar*
K	Ca	Sc	Ti оксиды (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Nb, Mo, —, W, Re)	V	Cr	Mn	Fe	Co сульфиды (Co … Se, Cd … Te, Hg … Bi)	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr*
Rb	Sr	Y фосфаты	Zr	Nb	Mo	—	Ru*	Rh*	Pd*	Ag*	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe*
Cs силикаты	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os*	Ir*	Pt*	Au*	Hg	Tl	Pb	Bi			

* Встречаются в свободном состоянии

На Земле преобладают кислородные соединения, наиболее распространены силикатные минералы. Они вместе с кварцем составляют более 90% массы земной коры и слагают все главнейшие горные породы.

Заметно менее распространены карбонаты, еще меньше — сульфидные и сульфатные минералы. Некоторые элементы встречаются в природе в виде простых веществ в самородном состоянии (табл. 5).

В зависимости от химической природы элемент может образовывать либо собственные минералы, либо сопутствовать другим элементам.

Совокупность минералов составляет горную породу. Так, одна из наиболее распространенных горных пород — гранит — состоит из кварца, полевого шпата и слюды.

1. Пользуясь данными таблицы 1, выразите массу атома водорода в: а) атомных единицах массы; б) килограммах.

2. Каков состав ядер: а) дейтерия ^{2}H; б) трития ^{3}H; в) ^{7}Li; г) ^{56}Fe; д) ^{118}Sn; е) ^{56}Ni; ж) ^{120}Sn?

3. Приведите названия и формулы минералов для иллюстрации форм существования на Земле (табл. 5): а) алюминия; б) железа; в) магния; г) кальция; д) меди.

4. Приведите примеры встречающихся в природе кристаллогидратов.

5. Для измерения энергии микрочастиц часто применяется внесистемная единица *электронвольт* (эВ): 1 эВ $= 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Дж $= 96\,486$ Дж/моль. Кратные единицы: 1 кэВ $= 10^{3}$ эВ; 1 МэВ $= 10^{6}$ эВ.

Средняя энергия связи в ядре ^{4}He составляет примерно 7 МэВ. Выразите энергию связи в джоулях на атом и в джоулях на моль.

6. Каков дефект массы при образовании атома ^{12}C из протонов, нейтронов и электронов?

Решение. Атом углерода состоит из 6 протонов, 6 нейтронов и 12 электронов. Сумма масс этих частиц:

6 протонов:	$6 \cdot 1{,}673 \cdot 10^{-27}$ кг $= 1{,}0038 \cdot 10^{-26}$ кг
6 нейтронов:	$6 \cdot 1{,}675 \cdot 10^{-27}$ кг $= 1{,}0050 \cdot 10^{-26}$ кг
6 электронов:	$6 \cdot 9{,}109 \cdot 10^{-31}$ кг $= \underline{0{,}0005 \cdot 10^{-26}\text{ кг}}$
	$2{,}0093 \cdot 10^{-26}$ кг

Масса атома ^{12}C составляет $1{,}9927 \cdot 10^{-26}$ кг. Следовательно, дефект массы составляет $(2{,}0093 - 1{,}9927) \cdot 10^{-26}$ кг $= 0{,}0166 \cdot 10^{-26}$ кг.

Проведем расчет в атомных единицах массы, имея в виду, что 1 а. е. м. $= 1{,}6606 \cdot 10^{-24}$ г $= 1{,}6606 \cdot 10^{-27}$ кг.

Масса атома углерода:

6 протонов:	$6 \cdot 1{,}0073$ а. е. м. $= 6{,}0438$ а. е. м.
6 нейтронов:	$6 \cdot 1{,}0087$ а. е. м. $= 6{,}0522$ а. е. м.
6 электронов:	$6 \cdot 0{,}0005$ а. е. м. $= \underline{0{,}0030\text{ а. е. м.}}$
	$12{,}0990$ а. е. м.

Напомним, что масса одного атома ^{12}C точно равна 12 а. е. м. Следовательно, дефект массы составляет

$12{,}0990 - 12{,}0000 = 0{,}0990$ а. е. м.

7. Вычислите количество энергии, отвечающее уменьшению массы вещества на 1,0000 а. е. м.

Решение. Согласно соотношению Эйнштейна

$$E = mc^2$$

(c — скорость света $= 3 \cdot 10^{9}$ м/с, 1 Дж $= 1$ (кг·м^2)/c^2);

$$E = 1{,}6606 \cdot 10^{-27}\text{ кг }(3 \cdot 10^{9})^{2}\text{ м}^2/c^2 = 1{,}4925 \cdot 10^{-10}\text{ кг} \cdot \text{м}^2/c^2 = \frac{1{,}4925 \cdot 10^{-10}\text{ кг} \cdot \text{м}^2/c^2}{1\ (\text{кг} \cdot \text{м}^2)/c^2} = 1{,}4925 \cdot 10^{-10}\text{ Дж}.$$

8. Каков дефект массы при образовании атома ^{4}He из протонов, нейтронов и электронов? Каков тепловой эффект этого процесса?

9. На сколько изменится масса веществ в результате сгорания 1 моль водорода в кислороде, если при этом выделяется 241,8 кДж теплоты?

10. Можно ли обнаружить изменение массы веществ при проведении реакции, рассматриваемой в предыдущем упражнении? Примите во внимание, что с помощью наиболее современных аналитических весов обнаруживается разница масс около 10^{-9} кг.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

РАДИОАКТИВНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ

Открытие А. Беккерелем (1896 г.) радиоактивности урана показало, что химические элементы могут превращаться друг в друга. Наиболее часто встречается β^--распад (бета-распад) ядер: ядро испускает электрон (β^--частицу) за счет превращения одного нейтрона ядра в протон:

$$n \rightarrow p + \beta^- + \nu$$

Часть выделяющейся энергии уносится вместе с нейтрино.

При β^--распаде заряд ядра увеличивается на единицу, массовое число не изменяется, т. е. образуется ядро другого элемента, атомный номер которого на единицу больше, чем у исходного. Так, при β^--распаде ^{210}Bi превращается в ^{210}Po:

$$^{210}_{83}Bi \rightarrow ^{210}_{84}Po + \beta^- + \nu$$

Наибольшие изменения исходного ядра наблюдаются при α-распаде (альфа-распад). Выделение ядром α-частицы (ядра ^4He) приводит к образованию изотопа элемента с зарядом на две единицы меньше исходного. Массовое число при этом уменьшается на четыре единицы. α-Распад характерен для тяжелых элементов, например для изотопа ^{234}U:

$$^{234}_{92}U \rightarrow ^{230}_{90}Th + ^4_2He$$

Радиоактивное превращение ядер часто сопровождается γ-излучением (гамма-излучением), обусловленным переходом образовавшегося ядра из возбужденного состояния в основное (нормальное) состояние.

Продолжительность жизни атомов оценивают *периодом полураспада* $T_{1/2}$, т. е. промежутком времени, в течение которого исходное число ядер уменьшится вдвое. Период полураспада $T_{1/2}$ может исчисляться от миллисекунд до многих тысяч миллионов лет. Очевидно, что на Земле имеются те элементы, которые не подверглись радиоактивному распаду за 4,5—5 млрд. лет — время существования нашей планеты или запасы которых постоянно пополняются за счет определенных ядерных превращений.

Все элементы, расположенные в периодической системе после висмута $_{83}Bi$, радиоактивны. Из них только ядра ^{232}Th ($T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ лет), ^{235}U ($T_{1/2} = 7 \cdot 10^8$ лет) и ^{233}U ($T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ лет) имеют достаточно большой период полураспада и могли сохраниться на Земле. Другие элементы с атомными номерами более 83 постоянно образуются за счет естественного радиоактивного распада ядер ^{232}Th, ^{235}U и ^{238}U.

Впервые ядерное превращение было осуществлено Э. Резерфордом (1919 г.). Ему удалось при облучении α-частицами превратить азот в кислород:

$$^{14}_7N + ^4_2He \rightarrow ^{17}_8O + ^1_1H$$

Решающую роль в развитии ядерной химии сыграло открытие в 1939 г. процесса деления ядер урана при облучении тепловыми нейтронами:

$$^{235}_{92}U + ^1_0n \rightarrow ^{92}_{36}Kr + ^{141}_{56}Ba + 3^1_0n$$

В реакции деления ядро расщепляется на два других сильнорадиоактивных ядра с неодинаковыми массами. Реакция сопровождается выделением огромного количества энергии. (За счет деления ядер ^{235}U и радиоактивного распада продуктов этой реакции выделяется $19,2 \cdot 10^9$ кДж/моль, или $8,4 \cdot 10^{10}$ кДж/кг ^{235}U, что соответствует теплоте сгорания 2 млн. кг высококалорийного ископаемого угля.)

В реакции деления на один затраченный нейтрон образуется 2—3 новых нейтрона, которые в свою очередь могут вызвать реакцию деления ядер. А значит, может произойти лавинообразное увеличение числа расщепляемых ядер, т. е. *цепная реакция*. Если не регулировать развитие цепей, то процесс протекает практически мгновенно и сопровождается взрывом. На этом основано действие атомной бомбы. Управляемая реакция деления ядер (урана, плутония) осуществляется в ядерных реакторах атомных электростанций.

Реакции слияния (синтеза) легких ядер в более тяжелые возможны лишь при очень высокой температуре (порядка 10^8 K и выше), при которой энергия одноименно заряженных ядер достаточна для преодоления их взаимного отталкивания и слияния. Поэтому реакции *ядерного синтеза* получили название *термоядерных реакций*. В природных условиях термоядерные реакции протекают лишь в недрах звезд. Термоядерные реакции сопровождаются выделением колоссального количества энергии. Так, в результате синтеза гелия из водорода с выделением позитронов (β^+)

$$4\,{}^1_1H \rightarrow {}^4_2He + 2\beta^+$$

должно выделиться $6{,}4\cdot10^8$ кДж на 1 г водорода. Это в 3 млн. раз больше, чем энергия, выделяемая при сжигании водорода, и в 15 млн. раз больше энергии, получаемой при сжигании ископаемого угля.

В настоящее время ведутся интенсивные работы над проблемой осуществления управляемых термоядерных реакций. Решение этой проблемы обеспечит человечеству неисчерпаемые источники энергии.

СИНТЕЗ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Когда Д. И. Менделеевым был открыт периодический закон (1869 г.), было известно 63 химических элемента. Д. И. Менделеев предсказал существование 12 новых элементов и для трех из них (Ga, Ge, Sc) подробно описал свойства. К 1925 г. были обнаружены в природе почти все элементы, расположенные в периодической системе до урана. Основой для поиска и установления химической природы элементов служил периодический закон и метод предсказания, использованный Д. И. Менделеевым.

К 1925 г. оставались не открытыми только элементы с атомными номерами 43, 61, 85 и 87, которые не имеют устойчивых изотопов. Первым был получен синтетическим путем технеций Tc (1937 г.) при облучении ядер молибдена дейтронами:

$${}^{98}_{42}Mo + {}^2_1H \rightarrow {}^{99}_{43}Tc + {}^1_0n$$

Затем (1940 г.) облучением висмута α-частицами получен астат At:

$${}^{209}_{83}Bi + {}^4_2He \rightarrow {}^{211}_{85}At + 2\,{}^1_0n$$

Элементы с атомными номерами 61 (прометий Pm) и 87 (франций Fr) были обнаружены в продуктах ядерного распада урана.

Для синтеза трансурановых элементов используются реакции, в которых в качестве бомбардирующих частиц участвуют нейтроны, дейтроны, α-частицы с энергией порядка 30—40 МэВ и многозарядные ионы (${}^{10}B^{3+}$, ${}^{12}C^{4+}$, ${}^{14}N^{5+}$, ${}^{16}O^{6+}$, ${}^{22}Ne^{10+}$) с энергией до 130 МэВ. Так, изотоп элемента курчатовия ${}^{240}Ku$ был впервые получен Г. Н. Флеровым с сотрудниками в 1964 г в результате реакции

$${}^{242}_{94}Pu + {}^{22}_{10}Ne \rightarrow {}^{260}_{104}Ku + 4\,{}^1_0n$$

Период полураспада трансурановых элементов быстро уменьшается с ростом заряда ядра. Так, для наиболее устойчивого изотопа плутония ${}_{94}Pu$ период полураспада составляет 70 млн. лет, берклия ${}_{97}Bk$ — 7000 лет, эйнштейния ${}_{99}Es$ — 2 года, менделевия ${}_{101}Md$ — 80 дней. Для изотопа курчатовия ${}_{104}Ku$ период полураспада составляет 70—0,1 с, для нильсбория ${}_{105}Ns$ — 40—1,5 с, для 106-го элемента 0,9—0,007 с, а для 107-го элемента 0,002 с. Казалось бы, элементы с последующими атомными номерами должны иметь еще более короткие периоды полураспада. Поэтому предполагалось, что периодическая система закончится где-то на 109—110-м элементе. Однако имеются теоретические предположения, что среди сверхтяжелых

элементов повышенной устойчивостью должны обладать ядра с замкнутыми нуклонными слоями — магическими числами протонов $Z=114$ и нейтронов $N=184$. Согласно Г. Н. Флерову не исключено, что они могли сохраниться на Земле в микроколичествах.

В 1987 г. в Дубне при бомбардировке ядер тория ионами кальция, а урана ионами аргона был синтезирован элемент 110.

Синтез и изучение трансурановых элементов основывается на периодическом законе Д. И. Менделеева. В свою очередь исследования в области трансурановых элементов расширяют представления о структуре периодической системы. Несмотря на огромные достижения науки за прошедшее столетие, периодическая система в принципах построения не претерпела сколько-нибудь заметных изменений. Уместно здесь вспомнить известное высказывание Д. И. Менделеева: «Периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройка и развитие обещает».

ЯДЕРНЫЕ РЕАКЦИИ В ПРИРОДЕ

Изучение закономерностей ядерных реакций позволяет создать теорию происхождения химических элементов и их распространенности в природе. Согласно данным ядерной физики и астрофизики синтез и превращение химических элементов происходят в процессе развития звезд. Образование атомных ядер осуществляется либо за счет термоядерных реакций, либо — реакций поглощения ядрами нейтронов.

При температурах свыше 10^8 К в звездах водород превращается в гелий:

$$4\,{}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + 2\beta^{+}$$

Выделяющаяся при этом огромная энергия поддерживает Солнце и звезды в раскаленном состоянии.

В звездах другого типа и возраста при $10^8-2\cdot10^8$ К (100—200 млн. градусов) протекают термоядерные реакции с образованием углерода, кислорода:

$$3\,{}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{12}_{6}C + \gamma$$
$${}^{12}_{6}C + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{16}_{8}O + \gamma$$

При температурах выше $5\cdot10^8-10^9$ К (выше 500 млн. градусов) происходят реакции синтеза ядер неона, фосфора, серы, магния, кремния, например:

$${}^{12}_{6}C + {}^{12}_{6}C \rightarrow {}^{24}_{12}Mg + \gamma$$
$${}^{16}_{8}O + {}^{16}_{8}O \rightarrow {}^{28}_{14}Si + {}^{4}_{2}He$$

Элементы вплоть до висмута образуются в недрах звезд-гигантов за счет поглощения ядрами нейтронов и испускания β^{-}-частиц. При взрыве сверхновых звезд высвобождается колоссальная энергия (температура достигает порядка 4 млрд. градусов) и возникают ядра и нейтроны высокой энергии, обусловливающие синтез ядер самых тяжелых элементов за счет чередующихся циклов поглощения нейтронов и β^{-}-распада. Предполагается, что первоначальное вещество Солнечной системы содержало элементы тяжелее урана.

В недрах планет не могут возникать столь высокие температуры и протекать ядерные реакции как в горячих звездах. На Земле превращение элементов в основном обусловливается радиоактивным распадом, приводящим к некоторому изменению изотопного состава существующих элементов, из которых 25% радиоактивны.

В заключение отметим, что химический элемент, как и вся природа, начиная от мельчайших частиц до величайших тел, начиная от песчинок и кончая Солнцем, «находится в вечном возникновении и исчезновении, в непрерывном течении, в неустанном движении и изменении». (Энгельс Ф.)

1. Составьте уравнение α-распада ^{238}U и β^{-}-превращения продукта распада ^{238}U.
2. Составьте уравнения следующей цепи превращений: ядра ^{238}U облучают нейтронами, при этом образуется ^{239}U. β^{-}-Распад этого изотопа приводит к образованию ^{239}Np, а β^{-}-распад последнего рождает ^{239}Pu.

3. Составьте уравнения ядерных превращений:

а) $^{239}_{94}Pu \rightarrow ^{243}_{94}Pu \rightarrow ^{243}_{95}Am \rightarrow ^{244}_{95}Am \rightarrow ^{244}_{99}Cm$;

б) $^{238}_{92}U + ^{14}N \rightarrow ^{246}_{99}Es$; $^{238}_{92}U + ^{16}O \rightarrow ^{250}_{100}Fm$;

$^{255}_{99}Es + ^{4}He \rightarrow ^{256}_{101}Md$

4. В 1974 г. под руководством Г. Н. Флерова осуществлен синтез элемента 107 с массовым числом 261 при взаимодействии ядер висмута-209 и хрома-54. Составьте уравнение реакции.

5. В настоящее время исследуется практическое осуществление термоядерного синтеза по так называемой дейтериево-тритиевой реакции, в ходе которой дейтерий ^{2}H и тритий ^{3}H превращаются в ядра гелия $^{4}_{2}He$ с выделением в ходе слияния двух ядер огромной энергии (17,6 МэВ) и одного нейтрона.

Тритий для этой реакции получают нейтронной бомбардировкой ядер природного изотопа лития ^{6}Li; при этом образуется также ^{4}He и выделяется 4,8 МэВ энергии. Составьте уравнения приведенных реакций и вычислите суммарный энергетический эффект (в Дж на 1 моль ^{4}He).

6. Составьте уравнения термоядерных реакций между: а) ядрами ^{16}O с образованием нуклидов ^{32}S, ^{31}P; б) ядрами ^{12}C с образованием нуклидов ^{23}Na, ^{20}Ne.

7. При температуре $2 \cdot 10^{9}$ K γ-лучи теплового излучения приобретают энергию, достаточную для того, чтобы выбить α-частицы из ядер элементов типа магния, кремния, серы. Образующиеся α-частицы вступают в ядерные реакции, например с ядрами ^{28}Si с образованием ядер ^{56}Ni. Составьте уравнения описанных реакций.

8. Предполагают, что ежесекундно за счет излучения энергии масса Солнца уменьшается на 4 млн. т. Какому количеству энергии (в эВ и Дж) соответствует этот дефект массы? Какую долю (%) своей массы ($2 \cdot 10^{33}$ г) Солнце теряет в течение одного года?

ЭЛЕКТРОННАЯ ОБОЛОЧКА АТОМА

Особенности микромира. Основные положения квантовой механики. Квантование энергии. Корпускулярно-волновой дуализм. Принцип неопределенности. Волновая функция. Атомная орбиталь. Вероятность и плотность вероятности. Квантовые числа. Энергия, форма и расположение в пространстве атомных орбиталей.

На какие вопросы должна ответить теория строения электронной оболочки атома? Вот некоторые из них: почему спектр одноатомного газа имеет линейчатый характер и его структура зависит от атомного номера элемента? Почему энергия последовательной ионизации атома имеет дискретные значения? Чем определяется периодическая зависимость изменения энергии ионизации, сродства к электрону, радиуса атомов от атомного номера элементов? Почему атомы способны образовывать химическую связь и химические свойства элементов подчиняются периодическому закону?

ОСОБЕННОСТИ МИКРОМИРА

Теория строения атома основана на законах квантовой (волновой) механики, т. е. на представлениях о квантовании энергии, волновом характере движения микрообъектов (микрочастиц) и вероятностном методе описания микрообъектов.

Предположение о квантовании энергии впервые было высказано М. Планком (1900 г.) и позже обосновано А. Эйнштейном (1905 г.).

Энергия распространяется и передается, поглощается и испускается не непрерывно, а дискретно, отдельными порциями — *квантами*. Энергия системы микрочастиц (атом, молекула) также может принимать только определенные значения, которые являются кратными числами квантов. Энергия кванта зависит от частоты электромагнитного излучения:

$$\varepsilon = h\nu,$$

где h — *постоянная Планка*; $h = 6{,}626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Согласно этому соотношению чем больше частота колебаний излучения, тем больше энергия кванта. Так, ультрафиолетовые и рентгеновские лучи обладают большей энергией, чем, например, радиоволны или инфракрасные лучи.

Явление дифракции электромагнитного излучения (света, радиоволн, γ-лучей, рентгеновских лучей) доказывает волновую природу излучения. В то же время электромагнитное излучение обладает массой (производит давление), и его можно представить как поток частиц — *фотонов*. Иными словами, электромагнитное излучение проявляет как волновые, так и корпускулярные свойства. Луи де Бройль (1924 г.) показал, что движение любой микрочастицы можно рассматривать как волновой процесс: частице массой m, движущейся со скоростью v, соответствует волна длиной λ:

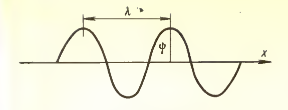
$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

В настоящее время в науке дифракция потока электронов, нейтронов, протонов, подобно рентгеновским лучам, используется для изучения строения веществ.

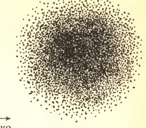
Одним из кардинальных положений квантовой механики является *принцип неопределенности*, установленный В. Гейзенбергом (1927 г.). Этот принцип заключается в том, что *невозможно одновременно точно определить положение микрочастицы (ее координаты) и ее скорость движения*. Чем точнее определена координата частицы, тем менее определенным становится значение ее скорости. Так, если положение электрона определено с точностью до 10^{-12} м, то неопределенность в скорости его движения составит 58 000 км/с (при скорости электрона 2000 м/с).

Квантование энергии, волновой характер движения микрочастиц, невозможность одновременно оценить положение и скорость их движения показывают, что классическая механика непригодна для описания поведения микрочастиц. В частности, непригодно представление о движении электрона в атоме по какой-то орбите. Согласно квантовой механике можно лишь говорить о *вероятности* нахождения электрона в данной точке пространства вокруг ядра.

Поскольку двнженне электрона нмеет волновой характер, квантовая механнка описывает его состояние в атоме с помощью так называемой волновой функцнн Ψ. Можно провести некоторую аналогию между волновой функцней и амплнтудой колебання, электронной волной и стоячей волной. Волна двнжется только в одной плоскостн (рис. 4), поэтому ее амплнтуда — функцня одной коордннаты: $\Psi = f(x)$.



Рнс. 4. Стоячая волна



Рнс. 5. Электронное облако

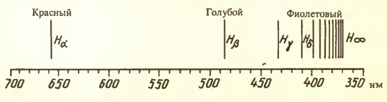
Электронные же волны могут распространяться в любых направленнях, н поэтому амплнтуда электронной волны — волновая функцня — функцня трех координат: $\Psi = f(x, y, z)$. Квадрат волновой функцнн Ψ^2 нмеет четкнй фнзнческнй смысл — характернзует вероятность нахождення электрона в данной точке атомного пространства. Вероятность же обнаружения электрона в элементе объема dV определяется пронзведеннем $dV\Psi^2$.

Электронное облако. В качестве модели состояния электрона в атоме принято представление об электронном облаке, которое можно интерпретировать следующим образом. Допустим, что в какой-то момент времени удалось сфотографировать положение электрона в пространстве вокруг ядра. На фотографии это отразится в виде точки. Если повторить такое определение через малые промежутки времени много раз, то фотографии отразят электрон все в новых положениях. При наложении этих фотографий образуется картина, напоминающая облако (рис. 5). Облако окажется наиболее плотным там, где наиболее вероятно нахождение электрона. Облако окажется тем меньше по размеру и плотнее по распределению заряда, чем прочнее электрон связан с ядром.

АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ

Область пространства вокруг ядра атома, в которой наиболее вероятно пребывание электрона, называют *атомной орбиталью.* Орбитали различаются энергией, формой и положением относительно друг друга в пространстве.

Атомные спектры. Данные об энергетическом состоянии электрона (орбитали) получают при изучении спектров излучения и поглощения свободных атомов. На рисунке 6 приведен спектр атомарного водорода. Атомные спектры имеют *линейчатый характер,* т. е.



Рнс. 6. Вндимый спектр водорода

состоят из отдельных спектральных линий. Каждая спектральная линия характеризуется определенной частотой ν (длиной волны $\lambda = c/\nu$) излучения (поглощения).

Возникновение линий в спектре обусловлено тем, что при возбуждении атомов (нагревании газа, электроразряде и пр.) электроны, принимая соответствующие кванта энергии $\varepsilon = h\nu$, переходят в энергетическое состояние (орбиталь) с более высокой энергией. Переход электронов в состояние (орбиталь) с более низкой энергией сопровождается выделением кванта энергии согласно соотношению $\varepsilon = h\nu$. Это и приводит к появлению в спектре излучения отдельных линий.

Квантовые числа. Состояние электрона в атоме можно описать с помощью квантовых чисел: n — главное квантовое число, l — орбитальное квантовое число, m_l — магнитное квантовое число, m_s — спиновое квантовое число.

Электрон атома водорода может иметь энергию, отвечающую соотношению:

$$E = -27{,}76 \cdot 10^{-19} \frac{1}{n^2} \text{ Дж или } E = -13{,}6 \frac{1}{n^2} \text{ эВ},$$

где n — главное квантовое число; $n = 1, 2, 3 \ldots \infty$.

Схема возможных энергетических переходов электрона в атоме водорода показана на рисунке 7. На схеме горизонтальные линии проведены на высотах, пропорциональных значениям энергии электрона в атоме, вертикальные указывают на возможные квантовые переходы.

Состояние атома с наименьшей энергией называют *основным*, другие — *возбужденными*. При возбуждении связь атома с ядром ослабевает вплоть до отрыва его от атома.

Изменение главного квантового числа соответствует скачкообразному изменению размера электронного облака (орбитали): уменьшение энергии связи с ядром соответствует увеличению объема облака; увеличению энергии связи — сжатию облака.

Формы орбиталей характеризует орбитальное квантовое число l:

$$l = 0, 1, 2, 3 \ldots (n-1).$$

Для каждого значения главного квантового числа n орбитальное число l принимает значения от 0 до $(n-1)$:

Главное квантовое число n	Орбитальное квантовое число l	Обозначения орбитали
1	0	$1s$
2	0,1	$2s$, $2p$
3	0, 1, 2	$3s$, $3p$, $3d$
4	0, 1, 2, 3	$4s$, $4p$, $4d$, $4f$

Таким образом, при $n = 1$ возможна только одна форма орбитали, при $n = 2$ — две формы, при $n = 3$ — три формы орбиталей и т. д.

Согласно квантовомеханическим расчетам s-орбитали имеют

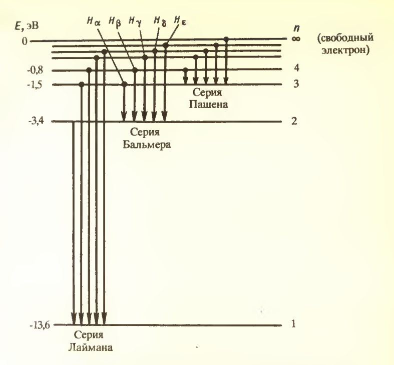


Рис. 7. Схема энергетических уровней и квантовые переходы электрона атома водорода

форму шара, *p*-орбитали — форму гантели, *d*- и *f*-орбитали — более сложные формы. Формы *s*-, *p*- и *d*-орбиталей показаны на рисунке 8.

При обозначении состояния электрона (орбитали) главное квантовое число пишут перед символом орбитального квантового числа. Например, 3*s* означает электрон, у которого $n=3$ и $l=0$ (орбиталь имеет форму шара); 2*p* означает электрон, у которого $n=2$ и $l=1$ (орбиталь имеет форму гантели).

Для характеристики пространственного расположения орбиталей применяется магнитное квантовое число m_l.

$$m_l=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \pm3,\ \ldots\ \pm l$$

Число значений магнитного квантового числа зависит от орбитального квантового числа и равно $(2l+1)$.

Орбитальное квантовое число l	Магнитное квантовое число m_l	Число орбиталей с данным значением l
0	0	1
1	1, 0, −1	3
2	2,1, 0, −1, −2	5
3	3, 2, 1, 0, −1, −2, −3	7

s-Состоянию отвечает одна орбиталь, *p*-состоянию — три, *d*-состоянию — пять, *f*-состоянию — семь и т. д.

По характеру ориентации в пространстве *p*-орбитали обозначают p_x, p_y, p_z (рис. 8). *d*-Орбитали, ориентированные своими лопастями по осям координат, обозначают $d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}, а *d*-орбитали, ориентированные лопастями между осями координат, обозначают d_{xy}, d_{xz} и d_{yz} (рис. 8).

Радиальное распределение электронной плотности. На рисунке 9 приведены кривые, изображающие распределение относительно ядра электронной плотности *s*-, *p*- и *d*-орбиталей. Кривая показывает вероятность того, что электрон находится в тонком концентрическом шаровом слое радиуса *r*, толщины *dr* вокруг ядра. Объем этого слоя $dV = 4\pi r^2 dr$. Вероятность нахождения электрона в этом слое $4\pi r^2 dr \Psi^2$. Это выражение аналогично формуле $m = V\rho$, в которой взаимосвязаны масса тела *m*, занимаемый им объем *V* и его плотность ρ. В выражении $dV\Psi^2$ величина Ψ^2 означает *плотность вероятности*.

Как видно из рисунка 9, электрон любой орбитали определенное время находится в непосредственной близости от ядра. При этом вероятность нахождения вблизи ядра при данном значении *n* для *s*-электрона наибольшая, меньше для *p*-электрона, еще меньше для *d*-электрона и т. д. Электронная плотность по орбитали распределяется неравномерно. Для *s*-электронов число максимумов на кривой вероятности численно равно значению *n*, для *p*-электронов — на единицу меньше, а для *d*-электронов — на две единицы меньше значения *n*.

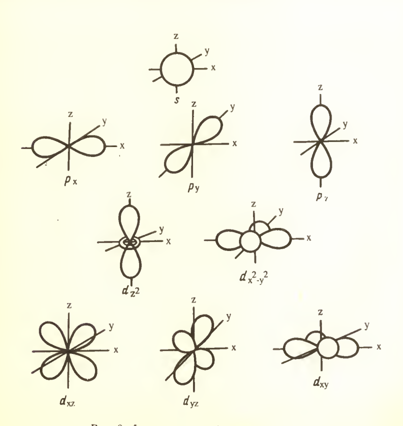


Рис. 8. Форма *s*-, *p*- и *d*-орбиталей

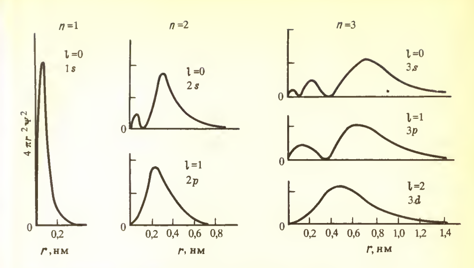


Рис. 9. Радиальное распределение вероятности нахождения электрона (электронная плотность) на расстоянии r от ядра

Принцип Паули. На основании спектроскопических данных было показано, что кроме различия размеров облаков, их формы и характера расположения относительно друг друга электроны различаются спином. Спин — сугубо квантовомеханическое свойство и в классической механике нет аналога для объяснения его природы. Для характеристики спина электрона служит спиновое квантовое число m_s. Оно имеет значения $+^1/_2$ и $-^1/_2$.

Итак, с помощью четырех квантовых чисел m_s, n, l и m_l можно описать состояние электрона в атоме, охарактеризовать его спин, энергию, объем и форму пространства, в котором наиболее вероятно его пребывание около ядра. При переходе электрона из одного квантового состояния в другое меняются значения квантовых чисел. Это отвечает перестройке электронного облака, поглощению или испусканию атомом соответствующего кванта энергии.

В 1925 г. В. Паули был высказан принцип: *в атоме не может быть двух электронов, имеющих одинаковый набор всех четырех квантовых чисел.* Иными словами, одну и ту же орбиталь (с данными значениями n, l, m_l) могут занимать не более двух электронов с разными значениями m_s $(+^1/_2$ и $-^1/_2)$. Отсюда следует, что в s-состоянии (одна орбиталь) может быть лишь два электрона, в p-состоянии (три орбитали) — шесть, в d-состоянии (пять орбиталей) — десять, в f-состоянии (семь орбиталей) — четырнадцать электронов и т. д.

Число орбиталей с данным значением n равно n^2, а максимально возможное число электронов равно $2n^2$ (табл. 6).

1. Вычислите энергию E квантов излучения с длиной волны $\lambda=500$ нм (в Дж и в Дж/моль).

Решение. Энергия кванта излучения E пропорциональна частоте излучения ν: $E=h\nu$; $\nu=c/\lambda$, c — скорость света.

Таблица 6. **Квантовые состояния электронов, емкость трех слоев и подслоев электронных оболочек**

Главное квантовое число n	1	2				3								
Орбитальное квантовое число l	0	0	1			0	1			2				
Магнитное квантовое число m_s	0	0	+1	0	−1	0	+1	0	−1	+2	+1	0	−1	−2
Спиновое квантовое число m_l	$+^1/_2$ $-^1/_2$	$+^1/_2$ $-^1/_2$	$+^1/_2$ $-^1/_2$	$+^1/_2$ $-^1/_2$	$+^1/_2$ $-^1/_2$	$+^1/_2$ $-^1/_2$	$+^1/_2$ $-^1/_2$	$+^1/_2$ $-^1/_2$	$+^1/_2$ $-^1/_2$	$+^1/_2$ $-^1/_2$	$+^1/_2$ $-^1/_2$	$+^1/_2$ $-^1/_2$	$+^1/_2$ $-^1/_2$	$+^1/_2$ $-^1/_2$
Символы орбиталей	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_z$	$2p_y$	$3s$	$3p_x$	$3p_z$	$3p_y$	$3d_{x^2-y^2}$	$3d_{xz}$	$3d_{z^2}$	$3d_{yz}$	$3d_{xy}$
Максимальное число электронов с данным значением l (емкость квантового подслоя)	2	2	6			2	6			10				
Максимальное число электронов с данным значением n (емкость квантового слоя $2n^2$)	2	8				18								

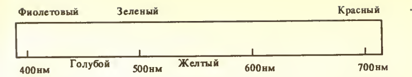


Рис. 10. Длины волн и цвет электромагнитного излучения (видимый спектр)

$$h=6{,}63\cdot10^{-34}\ \text{Дж}\cdot\text{с},\ c=3{,}0\cdot10^{8}\ \text{м/с};$$

$$\nu=\frac{3{,}0\cdot10^{8}\ \text{м/с}}{500\ \text{нм}}=\frac{3{,}0\cdot10^{8}\ \text{м/с}}{5{,}0\cdot10^{-7}\ \text{м}}=0{,}60\cdot10^{15}\ c^{-1};$$

$$E=6{,}63\cdot10^{-34}\ \text{Дж}\cdot c\cdot0{,}60\cdot10^{15}\ c^{-1}=4{,}0\cdot10^{-19}\ \text{Дж}$$

Чтобы найти энергию 1 моль квантов, энергию одного кванта нужно умножить на постоянную Авогадро ($N_A=6{,}02\cdot10^{23}$ квант/моль):

$$E=4{,}0\cdot10^{-19}\ \text{Дж/квант}\cdot6{,}02\cdot10^{23}\ \text{квант/моль}=2{,}4\cdot10^{5}\ \text{Дж/моль}$$

2. Вычислите энергию пяти первых энергетических уровней атома водорода и изобразите схему их относительного расположения. Вычислите энергию ионизации атома водорода.

3. Каковы значения главного квантового числа электрона атома водорода, если энергия электрона равна соответственно −3,4; −13,6; −0,85 эВ?

4. Объясните, почему спектр испускания атомарного водорода (см. рис. 6) состоит из отдельных линий и о чем это свидетельствует:

а) какому квантовому переходу соответствует линия H_α в спектре атомарного водорода?

б) вычислите частоту линии в спектре атомарного водорода, которая соответствует переходу электрона из состояния с $n=4$ в состояние с $n=2$.

в) почему линии в спектре в ряду H_α—H_β—H_γ—H_δ сближаются?

5. Натриевая лампа испускает свет с длиной волны 589,2 нм. Какова частота этого излучения? Учтите, что частота излучения и длина волны связаны соотношением $\lambda\nu=c$ (c — скорость света). Какова окраска света натриевой лампы? Для ответа на последний вопрос воспользуйтесь рисунком 10.

6. Почему при внесении солей натрия в несветящееся пламя горелки оно окрашивается в желтый цвет?

7. Вычислите, с какой скоростью должны двигаться электрон, нейтрон и частица с массой 1 г, чтобы соответствующая волна де Бройля составляла 0,1 нм. (Масса покоя электрона и нейтрона приведены в таблице 1.)

8. Какие характеристики орбиталей определяются значениями: а) главного квантового числа; б) орбитального квантового числа; в) магнитного квантового числа?

9. Чем отличаются: а) 2*p*- и 3*p*-орбитали; б) 1*s*- и 3*s*-орбитали? (См. рис. 9.)

10. Докажите, что при данном значении n число орбиталей равно n^2, а число электронов — $2n^2$.

II. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Периодическая система как естественная классификация элементов по электронным структурам атомов. Положение элемента в периодической системе и электронная конфигурация его атома. *s*-, *p*-, *d*-, *f*-Элементы. Структура периодической системы. Группы, подгруппы и семейства элементов. Периодичность свойств химических элементов. Зависимость энергии ионизации и сродства к электрону атомов от атомного номера элементов. Дополнительные виды периодичности в периодической системе Д. И. Менделеева.

СТРУКТУРА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМОВ

Конфигурация электронной оболочки невозбужденного атома определяется зарядом его ядра. Электроны с одинаковым значением главного квантового числа n образуют *квантовый слой* близких по размерам облаков. Слои с $n=1$, 2, 3, 4, ... обозначают соответственно буквами K, L, M, N, ... По мере удаления от ядра емкость слоев увеличивается и в соответствии со значением $2n^2$ составляет 2 ($n=1$, слой K), 8 ($n=2$, слой L), 18 ($n=3$, слой M), 32 ($n=4$, слой N) ... электронов (см. табл. 6).

Квантовые слои в свою очередь состоят из *подслоев*, объединяющих электроны с одинаковым значением орбитального квантового числа l, а подслой — из *орбиталей*: на каждой орбитали могут находиться максимум два электрона с противоположными спинами.

Наиболее устойчиво состояние атома, в котором электроны имеют самую низкую энергию, т. е. находятся в ближайших к ядру слоях. Последовательность энергетических состояний в порядке возрастания энергии орбиталей многоэлектронного атома можно представить в виде следующего ряда: $1s<2s<2p<3s<3p<4s\approx 3d<$ $<4p<5s\approx 4d<5p<6s\approx 5d\approx 4f<6p$ и т. д.

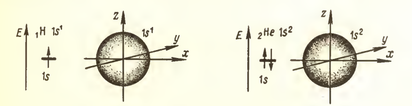
Порядок заполнения орбиталей данного подслоя подчиняется п р а в и л у Х у н д а: *суммарное спиновое число электронов данного подслоя должно быть максимальным.*

Иными словами, орбитали данного подслоя заполняются сначала по одному, затем по второму электрону. Электроны с противоположными спинами на одной и той же орбитали образуют двухэлектронное облако (спариваются), и суммарный спин равен нулю.

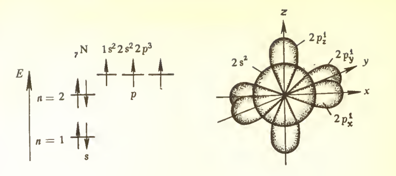
Порядок формирования электронных оболочек атомов можно проследить также по помещенным на форзацах книги вариантам периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

При составлении энергетических схем распределения электронов в атоме пользуются следующими обозначениями: горизонтальная черта — орбиталь, стрелка — электрон, направление стрелки — ориентация его спина.

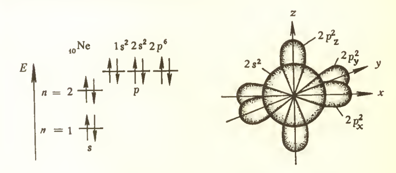
Элементы малых периодов. Первый период состоит из двух элементов:



2-й и 3-й периоды содержат по 8 элементов. У элементов 2-го периода заполняется слой L ($n=2$): сначала $2s$-орбитали, а потом последовательно три $2p$-орбитали:



В атоме неона достигается максимально возможное число электронов во втором квантовом слое:



Таким образом, общее число элементов во 2-м периоде соответствует максимально возможному числу электронов во втором слое атома.

У элементов 3-го периода заполняется слой M ($n=3$), состоящий из $3s$-, $3p$- и $3d$-орбиталей. Как и во 2-м периоде, у двух первых элементов (Na и Mg) заполняются s-орбитали, у шести последних (Al — Ar) — p-орбитали, например:

$_{11}Na$ $[1s^22s^22p^6]$ $3s^1$

E

3p

3s

$_{15}P$ $[1s^22s^22p^6]$ $3s^23p^3$

E

3p

3s

$_{18}Ar$ $[1s^22s^22p^6]$ $3s^23p^6$

E

3p

3s

У последнего элемента 3-го периода — аргона Ar (как и у Ne) завершается заполнение *s*- и *p*-орбиталей. Его внешний слой (слой *M*) представляет собой совокупность четырех двухэлектронных облаков (одного в форме шара, трех других — в форме гантели). У атомов элементов 3-го периода в двух первых квантовых слоях (*K* и *L*) повторяется электронная конфигурация атома неона ($1s^22s^22p^6$). На рисунке 11 по максимумам распределения электронной плотности в атоме аргона можно различить *K*-, *L*- и *M*-слои.

Элементы, в атомах которых заполняются *s*-орбитали, называются ***s*-элементами**, а элементы, в атомах которых заполняются *p*-орбитали,— ***p*-элементами**.

Элементы больших периодов. Периоды 4-й и 5-й содержат по 18 элементов. У атомов элементов 4-го периода начинает заполняться 4*s*-орбиталь слоя *N* ($n=4$). Появление электрона в 4*s*-состоянии при наличии свободных 3*d*-орбиталей обусловливается экранированием (заслонением) ядра плотным и симметричным электронным слоем $3s^23p^6$. В связи с отталкиванием от этого слоя для 19-го электрона атома калия и 20-го электрона атома кальция оказывается энергетически выгодным 4*s*-состояние:

$$_{19}K \quad 1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$$
$$_{20}Ca \quad 1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$$

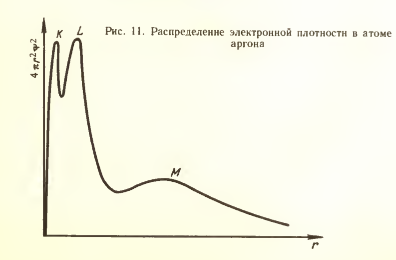


Рис. 11. Распределение электронной плотности в атоме аргона

При дальнейшем возрастании заряда ядра у следующего после кальция элемента — скандия — 3d- состояние становится энергетически более выгодным, чем 4p.

Поскольку в d-состоянии может находиться десять электронов, 3d-орбитали заполняются и в атомах следующих элементов 4-го периода:

$${}_{21}Sc\ \ 1s^22s^22p^63s^23p^6\,3d^14s^2$$
$${}_{22}Ti\ \ —»—\ \ —»—\ \ 3d^24s^2$$
. . . .
$${}_{25}Mn\ \ 1s^22s^22p^63s^23p^6\ 3d^54s^2$$
$${}_{26}Fe\ \ —»—\ \ —»—\ \ 3d^64s^2$$
. . . .
$${}_{30}Zn\ \ —»—\ \ —»—\ \ 3d^{10}4s^2$$

Элементы, в атомах которых заполняются d-орбитали, называются *d-элементами*. У d-элементов 4-го периода, следовательно, достраивается слой M до 18 электронов.

После заполнения 3d-орбиталей у последующих шести элементов (Ga — Kr) заполняются p-орбитали внешнего слоя. Таким образом, 4-й период начинается двумя s-элементами и заканчивается шестью p-элементами, но в отличие от 2-го и 3-го периодов между s- и p-элементами располагаются десять d-элементов.

В 5-м периоде заполнение электронных слоев и подслоев происходит, как и в 4-м периоде, а именно: у двух первых s-элементов (Rb и Sr) и шести последних p-элементов (In — Xe) заполняется внешний слой. Между s- и p-элементами располагаются десять d-элементов (Y — Cd), у которых заполняются d-орбитали предвнешнего слоя (4d-подслой).

6-й период содержит 32 элемента и тоже начинается двумя s-элементами (Cs и Ba). Далее, у лантана начинает заполняться d-орбиталь предвнешнего слоя (5d-подслой):

$${}_{57}La\ \ 1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^65d^16s^2$$

У следующих за лантаном 14 элементов (Ce — Lu) энергетически более выгодно 4f-состояние по сравнению с 5d-состоянием (см. с. 26). Поэтому у этих элементов происходит заполнение 4f-орбиталей (третий снаружи слой). Затем продолжается заполнение 5d-орбиталей (Hf — Hg). И этот период завершается шестью p-элементами (Tl — Rn). Таким образом, в 6-м периоде, кроме двух s-элементов, десяти d-элементов и шести p-элементов, располагаются еще четырнадцать f-элементов.

В 7-м периоде имеются два s-элемента (Fr и Ra), за ними следуют d-элементы Ac и четырнадцать f-элементов (Th — Lr), далее снова d-элементы (Ku, Ns), элементы 106—110. В противоположность предыдущему периоду 7-й период не завершен.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что по мере роста заряда ядра периодически повторяются сходные электронные структуры элементов, а следовательно, и повторяются их свойства, зависящие от строения электронной оболочки атомов.

В настоящее время периодический закон формулируется следующим образом:

свойства простых веществ, а также свойства и формы соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов элементов.

ПЕРИОДЫ И ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Существует много вариантов (более 400) изображения периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Наиболее распространены клеточные варианты, а из них — восьми-, восемнадцати- и тридцатидвухклеточные, соответствующие емкости слоев из 8, 18 и 32 электронов.

Один из вариантов восьмиклеточной таблицы помещен на первом форзаце книги, а тридцатидвухклеточная таблица — втором форзаце книги.

Химические элементы по строению электронных оболочек невозбужденных атомов объединяются в естественные совокупности, которые представлены в периодической системе горизонтальными и вертикальными рядами,— периоды и группы.

Период представляет собой последовательный ряд элементов, в атомах которых происходит заполнение электронами одинакового числа электронных слоев. При этом номер периода совпадает со значением главного квантового числа n внешнего заполняемого слоя. Различная длина периодов объясняется различием в последовательности заполнения электронных слоев (внешних и более близких к ядру).

d- и *f*-Элементы данного периода объединяются в *семейства.* В 4—6-м периодах это семейства из десяти $3d$- (Sc — Zn), $4d$- (Y — Cd) и $5d$- (La, Hf — Hg) элементов. В 6-м и 7-м периодах это семейства из четырнадцати $4f$-элементов — *лантаноидов* (Ce — Lu) и $5f$-элементов — *актиноидов* (Th — Lr).

Элементы периодической системы подразделяются на восемь групп. Это соответствует максимальному числу электронов на внешнем слое их невозбужденных атомов. У *s*- и *p*-элементов (кроме H и He) число электронов внешнего слоя отвечает номеру группы, в которой они находятся. Например, элемент V группы P ($3s^23p^3$) имеет на внешнем слое пять электронов, элемент VIII группы Ar ($3s^23p^6$) — восемь электронов и т. д.

У первых шести *d*-элементов семейства общее число *s*-электронов внешнего и *d*-электронов предвнешнего слоев также отвечает номеру группы, в которых они находятся. Так, элемент 4-го периода Sc ($3d^14s^2$) находится в III группе, Cr ($3d^54s^1$) — в VI, Fe ($3d^64s^2$) — в VIII группе и т. д.

Ко II группе оносятся Zn, Cd и Hg, у которых на внешнем слое имеется два *s*-электрона, а предвнешний слой завершен. В I группе расположены Cu, Ag и Au, имеющие на внешнем слое один *s*-электрон.

Элементы Co, Rh и Ir, Ni, Pd и Pt вместе с Fe, Ru и Os обычно помещают в VIII группу.

В соответствии с особенностями электронных структур семейства 4*f*- (лантаноиды) и 5*f*- (актиноиды) элементов помещают в III группу.

Нет однозначного понимания, в какой группе должен находиться водород. Основная особенность водорода заключается в том, что в отличие от остальных элементов (кроме гелия) в его атоме единственный электрон находится непосредственно в сфере действия ядра (нет промежуточного электронного слоя между ядром и внешними электронами). Если исходить из числа внешних электронов атома водород должен находиться в I группе. Однако его положительно заряженный ион H^+ (элементарная частица — протон) не имеет ничего общего с обычными катионами. Если же исходить из того, что для завершения внешнего слоя атому водорода не хватает одного электрона и для него характерно образовывать отрицательно заряженный ион H^-, то водород следует поместить в VII группу. Поскольку водород — элемент особый, его размещение в той или иной группе таблицы в значительной мере условно.

Гелий ($1s^2$) обычно помещают в VIII группу вместе с остальными элементами (Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) с завершенным внешним электронным слоем (s^2p^6).

Элементы групп подразделяются на *подгруппы*. *s*- и *p*-Элементы составляют *главную* подгруппу или подгруппу А, *d*-элементы — *побочную* или подгруппу В (см. форзац книги). Лантаноиды и актиноиды иногда объединяют во вторые побочные подгруппы. В каждой из них по два элемента — один лантаноид и один актиноид.

III. ПЕРИОДИЧНОСТЬ СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

ЭНЕРГИЯ ИОНИЗАЦИИ, СРОДСТВО К ЭЛЕКТРОНУ АТОМОВ

Свойства элементов, определяемые электронной оболочкой атома, закономерно изменяются по периодам и группам периодической системы. При этом, поскольку в ряду элементов-аналогов электронные структуры сходны, но не тождественны, при переходе от одного элемента к другому в группах и подгруппах наблюдается не простое повторение свойств, а их более или менее отчетливо выраженное закономерное изменение.

Химическая природа элемента обусловливается способностью его атома терять и приобретать электроны. Эта способность может быть количественно оценена *энергией ионизации* атома и его *сродством к электрону*.

Энергией ионизации I называется количество энергии, необходимое для отрыва электрона от невозбужденного атома:

$$Э + I = Э^+ + e^-$$

Энергию ионизации выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль), в электроновольтах на атом (эВ/атом). Значения

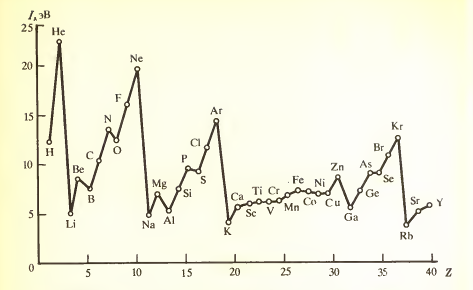


Рис. 12. Зависимость энергии ионизации атомов от атомного номера элемента

энергии ионизации в электроновольтах на атом (эВ/атом) численно равны потенциалам ионизации в вольтах (В).

Кривая зависимости энергии отрыва первого электрона от атомного номера элемента (рис. 12) имеет явно выраженный периодический характер. Наименьшей энергией ионизации 3—5 эВ обладают *s*-элементы I группы, наибольшей — *s*- и *p*- элементы VIII группы.

Сродством к электрону *F* называется энергетический эффект присоединения электрона к нейтральному атому Э с превращением его в отрицательный ион $Э^-$:

$$Э + e^- = Э^- + F$$

Сродство к электрону выражают в килоджоулях на моль (кДж/моль) или в электроновольтах на атом (эВ/атом).

На рисунке 13 показана зависимость сродства к электрону атомов от атомного номера элемента. Наибольшим сродством к электрону обладают *p*-элементы VII группы. Наименьшее сродство к электрону у атомов с конфигурацией s^2 (Be, Mg, Zn) и s^2p^6 (Ne, Ar) или с наполовину заполненными *p*-орбиталями (N, P, As):

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
	s^1	s^2	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6
F, эВ	−0,59	0,19	−0,30	−1,27	0,21	−1,47	−3,45	0,22

Электроотрицательность. Для оценки способности атома оттягивать на себя электронную плотность (по сравнению с атомами других элементов в соединении) Л. Полинг ввел понятие электроотрицательности (ЭО). Очевидно, эта способность зависит от энергии ионизации атома и его сродства к электрону. Согласно одному

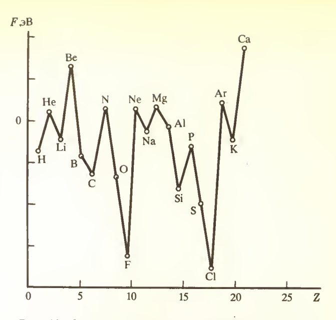


Рис. 13. Зависимость сродства к электрону атомов от атомного номера элемента (экзоэффект указан со знаком минус, эндоэффект со знаком плюс)

Рис. 14. Шкала электроотрицательностей по Полингу

из определений (Р. Малликен) электроотрицательность атома может быть выражена как полусумма его энергии ионизации и сродства к электрону:

$$\varkappa = \frac{I + F}{2}$$

Имеется несколько шкал электроотрицательности, в основу которых положены разные свойства веществ. Но относительное расположение элементов в ряду электроотрицательности в них примерно одинаково. На рисунке 14 приведены значения ЭО по Полингу.

В периодах наблюдается общая тенденция роста электроотрицательности элементов, а в подгруппах — ее падение. Наименьшая электроотрицательность у *s*-элементов I группы, а наибольшая — у *p*-элементов VII группы.

Следует подчеркнуть, что элементу нельзя приписать постоянную ЭО. Она зависит от многих факторов, в частности от валентного состояния элемента, типа соединения, в которое он входит, и пр.

АТОМНЫЕ И ИОННЫЕ РАДИУСЫ

Размеры атомов и ионов определяются размерами электронной оболочки. Но по квантовомеханическим представлениям электронная оболочка не имеет строго определенных границ. За радиус свободного атома (иона) можно принять теоретически рассчитанное положение главного максимума плотности внешних электронных облаков (см. рис. 9, 11). Это так называемый *орбитальный радиус атома* (иона). Практически используют вычисленные по экспериментальным данным значения радиусов атомов и ионов, находящихся в соединении. Различают ковалентные радиусы и металлические радиусы атомов.

Зависимость атомных и ионных радиусов от атомного номера элементов носит периодический характер (рис. 15). В периодах радиусы по мере увеличения заряда ядра в общем уменьшаются. Наибольшее уменьшение наблюдается у элементов малых периодов, так как у них заполняется внешний электронный слой. В больших периодах в семействах *d*- и *f*-элементов наблюдается менее резкое уменьшение радиусов, так как заполнение орбиталей электронами происходит в пред- предпредвнешнем слое. В подгруппах элементов радиусы атомов и однотипных ионов в общем увеличиваются.

1. Сформулируйте правила, которыми определяется порядок заполнения электронами орбиталей атома. Приведите электронные конфигурации невозбужденных атомов и ионов; а) F и F^-; б) Ba и Ba^{2+}; в) O, O^+; г) Fe и Fe^{3+}; д) Hf и Hf^{4+}.

2. Приведите электронные конфигурации атомов элементов VII группы. На какие подгруппы подразделяются элементы этой группы? Что общего в строении электронной оболочки атомов элементов данной подгруппы?

3. На какие подгруппы делятся элементы VIII группы?

4. Какова электронная конфигурация атомов калия, марганца, цинка?

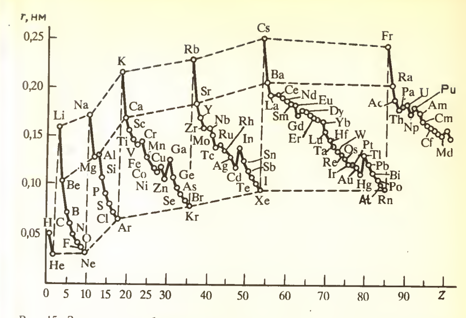


Рис. 15. Зависимость орбитального радиуса атомов от атомного номера элемента

Какой из этих элементов имеет наибольший орбитальный радиус, а какой наименьший? Ответ обоснуйте.

5. На высоте порядка 100 км атомы кислорода ионизируются за счет поглощения квантов электромагнитного излучения Солнца:

$$O + h\nu = O^{+} + e^{-}$$

Какова энергия этих квантов и длина волны излучения, приводящего к ионизации атомов кислорода, если энергия ионизации атомов кислорода равна 1314 кДж/моль?

Решение. Рассматриваемые величины связаны уравнениями

$$E = h\nu; \ \lambda\nu = c,$$

где $h = 6{,}62 \cdot 10^{34}$ Дж·с; $c = 3{,}00 \cdot 10^{8}$ м/с.

Вычислим, какова энергия ионизации в расчете на один атом O, т. е. энергию кванта поглощаемого излучения. Для этого 1314 кДж/моль разделим на число Авогадро ($6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль):

$$\frac{1314 \text{ кДж/моль}}{6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль}} = 2{,}18 \cdot 10^{-21} \text{ кДж/молекула}$$

Таким образом, энергия равна $2{,}18 \cdot 10^{-21}$ кДж/молекула. Частота колебаний составляет (1 кДж $= 10^{3}$ Дж):

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{2{,}18 \cdot 10^{-21} \text{ кДж} \cdot 10^{3}}{6{,}62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} = 3{,}29 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$$

Длину волны излучения находим из соотношения (1 м $= 10^{9}$ нм):

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3{,}00 \cdot 10^{8} \text{ м/с}}{3{,}39 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}} = 0{,}912 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 91{,}2 \text{ нм}$$

6. В таблице 7 приведены значения энергии последовательной ионизации атомов элементов 3-го периода.

Таблица 7. **Энергии последовательной ионизации I_n (кДж/моль) атомов элементов 3-го периода**

Элемент	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6	I_7
Na	495,8	4564					
Mg	737,7	1451	7730				
Al	577,6	1817	2744	11600			
Si	786,5	1577	3228	4350	16100		
P	1011,8	1904	2910	4950	6270	21200	
S	999,6	2253	3380	4565	6950	8490	27000
Cl	1251,2	2296	3850	5160	6560	9360	11000
Ar	1520,6	2666	3946	5770	7230	8780	12000

а) Почему значения энергий последовательной ионизации атомов находятся в соотношении $I_1 < I_2 < I_3 < I_4 < ...$?

б) Приведите электронные конфигурации атомов элементов 3-го периода. Объясните, почему в таблице 7 последнее значение энергии ионизации данного атома резко отличается от предыдущего.

7. Почему сродство к электрону атома азота близко к нулю? Выскажите свои соображения.

8. Возможно ли существование отрицательно заряженных ионов $Э^-$:

а) водорода; б) щелочных металлов? Дайте обоснованный ответ.

9. Может ли существовать в свободном состоянии ион O^{2-}, если сродство к первому электрону — 141,5 кДж/моль, а ко второму +710 кДж/моль? (Примите во внимание, что тепловой эффект экзотермического процесса указан со знаком минус, а эндотермического — со знаком плюс.)

10. В 70-х годах синтезированы соединения, содержащие анионы щелочных металлов типа $[Na^+Z]Na^-$, где Z — элементоорганическая молекула. Чем обусловлена возможность существования такого рода соединений? Возможны ли они для щелочноземельных металлов?

11. Как объяснить, что при переходе от одного элемента к другому в группах и подгруппах наблюдается не простое повторение свойств, а их более или менее отчетливо выраженное закономерное изменение?

12. Как видно из рисунка 13, сродство к электрону атомов элементов 2-го периода — C, N, O и F — меньше, чем у атомов элементов 3-го периода — Si, P, S, Cl. В частности, сродство к электрону фтора —3,45 эВ, а у хлора —3,61 эВ. Как можно объяснить эти факты? (Примите во внимание, что на дополнительный электрон действует сила притяжения к ядру и сила отталкивания от электронной оболочки. Учтите также, что радиус атомов элементов 2-го периода меньше, чем у атомов элементов 3-го периода.)

13. Почему в ряду Cl (—3,61 эВ) — Br (—3,54 эВ) — I (—3,38 эВ) сродство к электрону уменьшается?

ВНУТРЕННЯЯ И ВТОРИЧНАЯ ПЕРИОДИЧНОСТЬ

***s*- и *p*-Элементы.** Мы рассмотрели общие тенденции в характере изменения значении радиусов и энергии ионизации атомов, их сродства к электрону и электроотрицательности в зависимости от атомного номера элемента. При более глубоком изучении этих тенденций можно обнаружить, что закономерности в изменении свойств элементов в периодах и группах значительно сложнее. В характере изменения свойств элементов по периоду проявляется *внутренняя периодичность*, а по группе — *вторичная периодичность*.

Так, при переходе от *s*-элемента I группы к *p*-элементу VIII группы на кривой энергии ионизации атомов и кривой изменения их радиусов имеются внутренние максимумы и минимумы (см. рис. 12, 13, 15).

Это свидетельствует о внутреннепериодическом характере изменения этих свойств по периоду. Объяснение отмеченных закономерностей можно дать с помощью представления об *экранировании ядра.*

Эффект экранирования ядра обусловлен электронами внутренних слоев, которые, заслоняя ядро, ослабляют притяжение к нему внешнего электрона. Так, при переходе от бериллия $_4$Be к бору $_5$B, несмотря на увеличение заряда ядра, энергия ионизации атомов уменьшается:

$_4$Be (9,32 эВ) — E; 2s; 2p

$_5$B (8,29 эВ) — E; 2s; 2p

Это объясняется тем, что притяжение к ядру 2*p*-электрона атома бора ослаблено за счет экранирующего действия 2*s*-электронов.

Понятно, что экранирование ядра возрастает с увеличением числа внутренних электронных слоев. Поэтому в подгруппах *s*- и *p*-элементов наблюдается тенденция к уменьшению энергии ионизации атомов (см. рис. 12).

Уменьшение энергии ионизации от азота $_7$N к кислороду $_8$O (см. рис. 12) объясняется взаимным отталкиванием двух электронов одной и той же орбитали:

$_7$N (14,53 эВ) — E; 2s; 2p

$_8$O (13,62 эВ) — E; 2s; 2p

Эффектом экранирования и взаимного отталкивания электронов одной орбитали объясняется также внутреннепериодический характер изменения по периоду атомных радиусов (см. рис. 15).

В характере изменения свойств *s*- и *p*-элементов в подгруппах отчетливо наблюдается вторичная периодичность (рис. 16). Для ее объяснения привлекается представление о проникновении электронов к ядру. Как показано на рисунке 9, электрон любой орбитали определенное время находится в области, близкой к ядру. Иными словами, внешние электроны проникают к ядру через слои внутренних электронов. Как видно из рисунка 17, внешний 3*s*-электрон атома натрия обладает весьма значительной вероятностью находиться вблизи ядра в области внутренних *K*- и *L*-электронных слоев.

Концентрация электронной плотности (степень проникновения электронов) при одном и том же главном квантовом числе наибольшая для *s*-электрона, меньше — для *p*-электрона, еще меньше — для *d*-электрона и т. д. Например, при $n=3$ степень проникновения убывает в последовательности $3s>3p>3d$ (см. рис. 9).

Понятно, что эффект проникновения увеличивает прочность связи внешних электронов с ядром. Вследствие более глубокого проникновения *s*-электроны в большей степени экранируют ядро, чем *p*-электроны, а последние — сильнее, чем *d*-электроны, и т. д.

Пользуясь представлением о проникновении электронов к ядру, рассмотрим характер изменения радиуса атомов элементов в подгруппе углерода. В ряду C — Si — Ge — Sn — Pb проявляется общая тенденция увеличения радиуса атома (см. рис. 15, 16). Однако это увеличение имеет немонотонный характер. При переходе от Si к Ge внешние *p*-электроны проникают через экран из десяти 3*d*-электронов и тем самым упрочняют связь с ядром и сжимают электронную оболочку атома. Уменьшение размера 6*p*-орбитали Pb по сравнению с 5*p*-орбиталью Sn обусловлено проникновением 6*p*-электронов под двойной экран десяти 5*d*-электронов и четырнадцати 4*f*-электронов. Этим же объясняется немонотонность в изменении энергии ионизаций атомов в ряду C — Pb и большее значение ее для Pb по сравнению с атомом Sn (см. рис. 12).

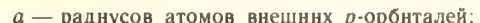


Рис. 16. Вторичнопериодическая зависимость от атомного номера:

***d*-Элементы.** Во внешнем слое у атомов *d*-элементов (за исключением Pd) находятся 1—2 электрона (*ns*-состояние). Остальные валентные электроны расположены в $(n-1)$ *d*-состоянии, т. е. в предвнешнем слое.

Подобное строение электронных оболочек атомов определяет некоторые общие свойства *d*-элементов. Так, их атомы характеризуются сравнительно невысокими значениями первой энергии ионизации. Как видно на рисунке 12, при этом характер изменения энергии ионизации атомов по периоду в ряду *d*-элементов более плавный, чем в ряду *s*- и *p*-элементов. При переходе от *d*-элемента III группы к *d*-элементу II группы значения энергии ионизации изменяются немонотонно. Так, на участке кривой (рис. 12) видны две площадки, соответствующие энергии ионизации атомов, в которых заполняются 3*d*-орбитали по одному и по два электрона. Заполнение 3*d*-орбиталей по одному электрону заканчивается у Mn $(3d^5 4s^2)$, что отмечается некоторым повышением относительной устойчивости $4s^2$-конфигурации за счет проникновения $4s^2$-электронов под экран $3d^5$-конфигурации. Наибольшее значение энергии ионизации имеет Zn $(3d^{10} 4s^2)$, что находится в соответствии с полным завершением 3*d*-подслоя и стабилизацией электронной пары за счет проникновения под экран $3d^{10}$-конфигурации.

В подгруппах *d*-элементов значения энергии ионизации атомов в общем увеличиваются. Это можно объяснить эффектом проникновения электронов к ядру. Так, если у *d*-элементов 4-го периода внешние 4*s*-электроны проникают под экран 3*d*-электронов, то у элементов 6-го периода внешние 6*s*-электроны проникают уже под двойной экран 5*d*- и 4*f*-электронов. Например:

$_{22}Ti$ $...3d^2 4s^2$	$I = 6{,}82$ эВ
$_{40}Zr$ $...3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$	$I = 6{,}84$ эВ
$_{72}Hf$ $...4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^2 6s^2$	$I = 7{,}5$ эВ

б — первой энергии ионизации атомов

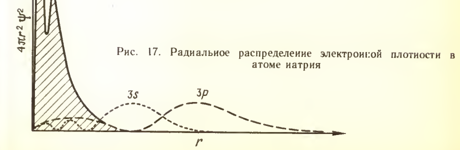


Рис. 17. Радиальное распределение электронной плотности в атоме натрия

Поэтому у d-элементов 6-го периода внешние $6s$-электроны связаны с ядром более прочно и, следовательно, энергия ионизации атомов больше, чем у d-элементов 4-го периода.

Размеры атомов d-элементов являются промежуточными между размерами атомов s- и p-элементов данного периода. Изменение радиусов их атомов по периоду более плавное, чем для s- и p-элементов.

В подгруппах d-элементов радиусы атомов в общем увеличиваются. Важно отметить следующую особенность: увеличение атомных и ионных радиусов в подгруппах d-элементов в основном отвечает переходу от элемента 4-го к элементу 5-го периода. Соответствующие же радиусы атомов d-элементов 5-го и 6-го периодов данной подгруппы примерно одинаковы. Это объясняется тем, что увеличение радиусов за счет возрастания числа электронных слоев при переходе от 5-го к 6-му периоду компенсируется f-сжатием, вызванным заполнением электронами $4f$-подслоя у f-элементов 6-го периода. В этом случае f-сжатие называется *лантаноидным*. При аналогичных электронных конфигурациях внешних слоев и примерно одинаковых размерах атомов и ионов для d-элементов 5-го и 6-го периодов данной подгруппы характерна особая близость свойств.

Отмеченным закономерностям не подчиняются элементы подгруппы скандия. Для этой подгруппы типичны закономерности, характерные для соседних подгрупп s-элементов.

1. По данным таблицы 7 объясните характер изменения значений первой энергии ионизации в ряду Na—Mg—Al—Si—P—S—Cl—Ar.

2. Постройте график зависимости первой энергии ионизации и радиуса атомов s-элементов I группы от их атомного номера. Объясните характер графиков.

	Li	Na	K	Rb	Cs
I, кДж/моль	520	496	419	403	376
r, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,280

3. Постройте график зависимости первой энергии ионизации и радиуса атомов d-элементов V группы от их атомного номера. Объясните характер графиков.

	V	Nb	Ta
I, кДж/моль	650	664	761
r, нм	0,134	0,145	0,146

4. Постройте графики изменения радиуса атомов и энергии ионизации в ряду B—Al—Ga—In—Tl. Объясните ход графиков.

	B	Al	Ga	In	Tl
$r_{орб}$, нм	0,078	0,131	0,126	0,138	0,132
I_1, эВ	8,298	6,98	6,09	5,78	6,11

5. Как можно объяснить, что соединения циркония и гафния очень близки по свойствам и поэтому разделение этих элементов — одна из сложных проблем химической технологии?

6. Свойства ниобия и тантала очень близки и их родство подчеркивается в названиях (по греческой мифологии Ниоба — дочь Тантала). Почему ниобий и тантал очень близки по свойствам?

7. Каковы электронные конфигурации лантаноидов и почему их свойства очень близки?

IV. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

ПРИРОДА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Основные параметры молекул. Природа химической связи. Кривая полной энергии для молекулы.

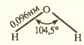
Учение о химической связи должно ответить на вопросы: почему атомы объединяются в молекулы, кристаллы? Почему химические соединения имеют тот или иной состав, то или иное строение? Почему, например, атомы водорода объединяются в двухатомные молекулы, атомы углерода образуют кристалл алмаза, а атомы натрия и хлора — ионный кристалл хлорида натрия?

Совокупность химически связанных атомов представляет собой сложную систему атомных ядер и электронов. Между этими носителями зарядов действуют силы электростатического взаимодействия (притяжения и отталкивания).

Современные методы исследования позволяют «увидеть» атомы, молекулы, измерить их массу, оценить их размеры и форму, т. е. экспериментально определить пространственное расположение в веществе атомных ядер. Экспериментально установить положение электронов невозможно. Согласно квантовомеханическим представлениям можно говорить о вероятности их нахождения в той или иной области поля атомных ядер. Выяснить, как распределяется электронная плотность в молекуле, кристалле, и означает описать химическую связь в веществе.

Результат расчета распределения электронной плотности в молекуле воды показан на рисунке 18. Контурные линии соединяют места одинаковой электронной плотности. Из рисунка видно, что электронная плотность сконцентрирована между ядрами водорода и кислорода.

Экспериментально установлено, что расстояние между ядрами O и H равно $d_{OH} = 0,096$ нм; угол между воображаемыми линиями, соединяющими ядра O и H, равен 104,5°. Иными словами, можно сказать, что в молекуле H_2O две химические связи O—H, а угол между ними (валентный угол) составляет 104,5°. Сказанное можно представить в виде структурной формулы.



Химическая связь осуществляется только в том случае, если при сближении атомов (двух или большего числа) полная энергия системы (сумма кинетической и потенциальной энергий) понижается.

Рассмотрим простейшую из возможных молекулярных систем — молекулярный ион водорода H_2^+. В нем один электрон движется в поле двух ядер — протонов. В H_2^+ действуют электростатические

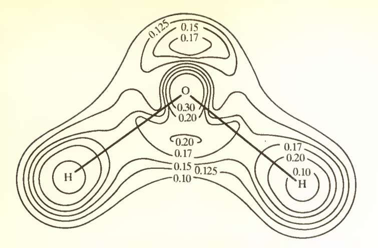


Рис. 18. Контурная диаграмма распределения электронной плотности в молекуле воды

силы двух типов — силы притяжения электрона к обоим ядрам и силы отталкивания между ядрами (рис. 19).

Сила межъядерного взаимодействия $f_{H_A^+ H_B^+}$ всегда направлена вдоль оси соединения ядер и стремится развести ядра друг от друга (рис. 19, *а*). Очевидно, молекула образуется в том случае, если взаимное отталкивание ядер (протонов H_A^+ и H_B^+) будет скомпенсировано притяжением электрона к ядрам. Эффективность последнего зависит от местоположения электрона относительно ядер. Конечно, точно определить положение электрона в молекуле невозможно, но можно рассмотреть вероятность его нахождения в пространстве относительно ядер. Так, в любой момент времени электрон может оказаться в положении *б*, изображенном на рисунке 19, *б*. В другой момент электрон может находиться уже в новом положении, например *в* (рис. 19, *в*).

Сравним результирующее действие сил притяжения и отталкивания при этих положениях электрона. Когда электрон находится в положении *б*, то его притяжение к протонам (силы $f_{H_A^+ e^-}$ и $f_{H_B^+ e^-}$) способствует их сближению (силы $f'_{H_A^+ e^-}$ и $f'_{H_B^+ e^-}$). В случае же положения *в* силы притяжения ($f'_{H_A^+ e^-}$ и $f'_{H_B^+ e^-}$) направлены в одну

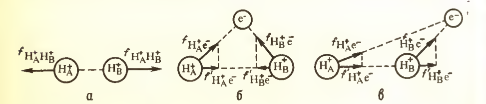


Рис. 19. Силы взаимодействия между атомными ядрами и электроном в ионе H_2^+

сторону и отталкивание протонов не компенсируют. Обобщая эти рассуждения, можно сказать, что в молекуле имеется область *связывания* и область *антисвязывания*, или *разрыхления*. Если электрон попадает в область разрыхления, то химическая связь не образуется и не образуется H_2^+.

На рисунке 20 приведены кривые полной энергии системы, состоящей из двух протонов и одного электрона, в зависимости от расстояния между ядрами. Кривая *1* отвечает состоянию, когда электрон находится в связывающей области. Энергетический уровень такого положения электрона назовем ***связывающим*** и обозначим его σ. Минимум на кривой отвечает наиболее устойчивому состоянию молекулярного иона H_2^+. Это состояние H_2^+ характеризует равновесное расстояние между протонами ($d_{HH} = 0{,}106$ нм), глубина минимума — энергию диссоциации иона на атом H и протон H^+ ($D_{H_2^+} = 255{,}7$ кДж/моль).

Кривая *2* отвечает положению электрона в разрыхляющей области. Кривая минимума не имеет, т. е. в такой ситуации молекула не образуется. Обозначим энергетический уровень такого состояния электрона в поле двух протонов σ^* и назовем ***разрыхляющим***.

1. Почему график полной энергии двухатомной молекулы, приведенный на рисунке 20, имеет минимум?

2. Чем объясняется, что система химически связанных атомов устойчивее системы свободных атомов?

3. Ниже приведена энергия разрыва связей *E* в некоторых молекулах и радикалах:

Реакция	*E*, кДж/моль	Реакция	*E*, кДж/моль
$HO \rightarrow H + O$	427,8	$NH \rightarrow N + H$	313,4
$H_2O \rightarrow HO + H$	498,7	$NH_2 \rightarrow NH + H$	421
$HS \rightarrow H + S$	348,9	$NH_3 \rightarrow NH_2 + H$	438,1
$H_2S \rightarrow HS + H$	385	$CH \rightarrow C + H$	339
$Cl_2 \rightarrow Cl + Cl$	242,6	$CH_2 \rightarrow CH + H$	430
$Br_2 \rightarrow Br + Br$	190	$CH_3 \rightarrow CH_2 + H$	458
$I_2 \rightarrow I + I$	148,8	$CH_4 \rightarrow CH_3 + H$	435
$F_2 \rightarrow F + F$	155	$HCl \rightarrow H + Cl$	431,6
$H_2 \rightarrow H + H$	432,1	$HBr \rightarrow H + Br$	362,5
$HF \rightarrow H + F$	565,7	$HI \rightarrow H + I$	298,3

а) Как изменяется энергия связи в ряду: 1) F_2—Cl_2—Br_2—I_2; 2) HF—HCl—HBr—HI? Как можно объяснить эти закономерности?

б) Какова средняя энергия связи в молекулах: 1) H_2O; 2) H_2S; 3) CH_4?

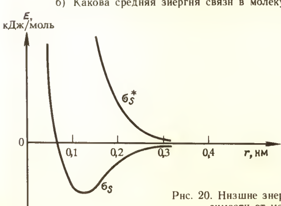


Рис. 20. Низшие энергетические уровни H_2^+ в зависимости от межъядерного расстояния

Решение. В молекуле H_2O две связи О—Н. Распад

$$H_2O = 2H + O$$

включает две стадин — разрыв одиой связи О—Н:

$$H_2O = HO + H; \ E = 498{,}7 \text{ кДж/моль}$$

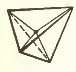
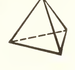
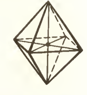
и разрыв второй связи Н—О:

$$HO = H + O; \ E = 427{,}8 \text{ кДж/моль}$$

Средияя энергня связи ОН составляет

$$\frac{498{,}7 + 427{,}8}{2} = 463{,}2; \ E_{OH} = 463{,}2 \text{ кДж/моль}$$

4. Пространствеииую конфигурацню молекул (ионов) можио представить в виде геометрических фигур, иапример тетраэдра, треугольиой пирамиды, октаэдра, треугольиой бипирамиды:


Форму приведеииых миогограиинков (полиэдров) имеют молекулы (ионы): SF_6, PCl_5, CH_4, SO_4^{2-}, NH_3, PO_4^{3-}, AlF_6^{3-}.

Какому из миогограиииков отвечает простраиствеииая конфигурация каждой нз молекул (иоиов)? Прнведнте иазваиие многограииика.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Что такое молекулярная орбиталь? Как устаиавливают форму и эиергию молекулярных орбиталей н их число? По каким призиакам различают молекулярную орбнталь: а) связывающую и разрыхляющую; б) σ- и π-типа? По каким правилам составляют электронную конфигурацию молекулы? Как электроииая конфигурация молекулы влияет иа порядок связн, ее эиергию и длнну? Почему вещества бывают парамагнитиыми и диамагиитиыми?

Для описания химической связи наиболее широко используются два подхода: метод молекулярных орбиталей (МО) и метод валентных связей (ВС). В развитии метода ВС особая заслуга принадлежит В. Гейтлеру и Ф. Лондону, Д. Слетеру и Л. Полингу, в развитии метода МО — Р. Малликену и Ф. Хунду.

ДВУХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Согласно методу молекулярных орбиталей молекула рассматривается как совокупность положительно заряженных атомных ядер и отрицательно заряженных электронов, где каждый электрон движется в поле остальных электронов и всех ядер.

Постулат метода молекулярных орбиталей достаточно прост: распространение квантовомеханических закономерностей, установленных для атома, на более сложную систему — молекулу. Описать молекулу согласно теории МО — это значит определить число и

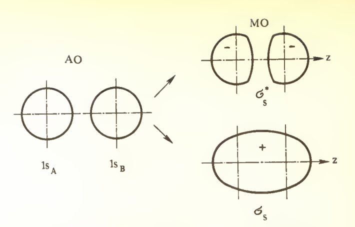


Рис. 21. Схема образования связывающей σ_s- и разрыхляющей σ_s^* орбиталей двухатомной молекулы

тип ее орбиталей, их энергию и выяснить характер распределения электронов по орбиталям, т. е. решить те же задачи, что и при рассмотрении электронных структур атомов.

Молекулярные орбитали можно представить как результат комбинации орбиталей атомов, образующих молекулу.

Рассмотрим образование орбиталей двухатомной молекулы. При сближении двух атомов их орбитали перекрываются. Из каждых двух перекрывающихся атомных орбиталей образуются две молекулярные орбитали: одна — *связывающая*, другая — *разрыхляющая* (рис. 21).

Если орбитали атомов А и В, образующих молекулу АВ, обозначить Ψ_A и Ψ_B, то возможные комбинации можно записать:

$$\Psi_+ = c_1\psi_A + c_2\psi_B;\ \Psi_- = c_3\psi_A - c_4\psi_B$$

Коэффициенты c указывают долю участия соответствующих атомных орбиталей в формировании молекулярных.

Для случая двухатомных молекул с одинаковыми ядрами вклад атомных орбиталей в молекулярные будет одинаковым, т. е. $c_1 = c_2$ и $c_3 = c_4$.

Первое уравнение отвечает образованию связывающей молекулярной орбитали Ψ_+, второе — образованию разрыхляющей молекулярной орбитали Ψ_- (рис. 21).

Молекулярные орбитали обозначают греческими буквами (со звездочкой для разрыхляющей орбитали). Молекулярные орбитали, образованные перекрыванием атомных орбиталей по оси расположения атомных ядер, называют σ-орбиталями.

Образование молекулярных орбиталей из атомных обычно изображают в виде *энергетической диаграммы*, где по вертикали откладываются значения энергии орбиталей E (рис. 22). Слева и справа на диаграмме приводят энергетические уровни атомных орбиталей, в середине — уровни молекулярных орбиталей.

Поскольку связывающая молекулярная орбиталь характеризуется повышенной электронной плотностью в пространстве между ядра-

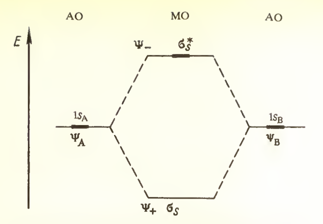


Рис. 22. Энергетическая диаграмма уровня 1s-орбиталей атомов и σ_s-, σ_s^*-орбиталей двухатомной молекулы

ми, такая орбиталь энергетически более выгодна, чем атомные орбитали. Наоборот, на разрыхляющей орбитали электронная плотность концентрируется за ядрами, поэтому подобная орбиталь энергетически менее выгодна, чем исходные атомные орбитали. Уровень энергии связывающей орбитали на схеме располагают ниже, а разрыхляющей орбитали выше уровня исходных атомных орбиталей.

Распределение электронов по молекулярным орбиталям позволяет объяснить многие свойства молекул.

Двухатомные гомоядерные молекулы элементов 1-го периода. У элементов 1-го периода валентной является 1s-орбиталь. Поэтому приведенная на рисунке 22 энергетическая диаграмма справедлива для двухъядерных молекулярных образований типа H_2^+, H_2, He_2^+, He_2. Ион H_2^+ состоит из двух протонов и одного электрона. Разумеется, что единственный электрон этого иона должен занимать энергетически наиболее выгодную орбиталь σ_s (рис. 22). Таким образом, электронная формула иона H_2^+ в основном состоянии:

$$H_2^+\,[\sigma^1]$$

Распределение электронной плотности в σ_s- и σ_s^*-орбиталях молекулярного иона H_2^+ показано на рисунке 23. Образование этого иона из атома водорода и протона можно представить уравнением

$$H[1s^1]+H^+[1s^0]=H_2^+\,[\sigma_s^1]$$

В молекуле H_2 два электрона. Согласно принципу наименьшей энергии и принципу Паули эти два электрона с противоположными спинами также занимают σ_s-орбиталь:

$$2H[1_s^1]=H_2[\sigma_s^2]$$

В молекулярном дигелий-ионе He_2^+ три электрона, два из которых занимают связывающую, третий — разрыхляющую орбиталь:

$$He_2^+[\sigma_s^2\sigma_s^{*1}]$$

В системе из двух атомов гелия He_2 четыре электрона — два на связывающей и два на разрыхляющей орбиталях.

По характеру распределения электронов по молекулярным орбиталям можно оценить энергию, длину и порядок связи (табл. 8). Нахождение электрона на связывающей орбитали обусловливает сокращение межъядерного расстояния и упрочнение молекулы. Наоборот, нахождение электрона на разрыхляющей орбитали приводит к уменьшению связывания и увеличению межъядерного расстояния (длины связи).

Таблица 8. **Энергия, длина и порядок связи двухатомных гомоядерных молекул элементов 1-го периода**

Молекулярные орбитали	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
σ_s^*	—	—	↑	↑↓
σ_s	↑	↑↓	↑↓	↑↓
Порядок связи	0,5	1	0,5	0
Межъядерное расстояние, нм	0,106	0,074	0,108	—
Энергия диссоциации, кДж/моль	255,7	435	230	—

В ряду H_2^+—H_2—He_2^+ по мере заполнения связывающей орбитали энергия диссоциации молекул возрастает, с появлением же электрона на разрыхляющей орбитали, наоборот, уменьшается. Межъядерное расстояние вначале уменьшается, а затем увеличивается.

Молекула гелия в невозбужденном состоянии не существует, так как у нее одинаково число связывающих и разрыхляющих электронов.

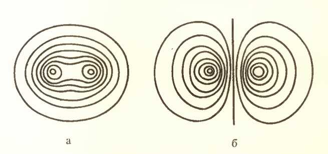


Рис. 23. Контурные диаграммы электронной плотности связывающей *(а)* и разрыхляющей *(б)* орбиталей в H_2^+

Характер распределения электронов по орбиталям позволяет оценить порядок связи как полуразность числа связывающих и разрыхляющих электронов:

$$\text{Порядок связи} = \frac{\text{Число связывающих электронов} - \text{Число разрыхляющих электронов}}{2}$$

Нетрудно подсчитать, что в молекулярном ионе водорода H_2^+ и диагелий-ионе He_2^+ порядок связи равен 0,5, в молекуле водорода —1, а в системе из двух невозбужденных атомов гелия — нулю.

Двухатомные гомоядерные молекулы элементов 2-го периода. У элементов 2-го периода валентными являются $2s$-, $2p_x$-, $2p_y$- и $2p_z$-орбитали. Примем, что перекрывание орбиталей осуществляется по оси z.

Комбинация из $2s$-орбиталей (как и $1s$-орбиталей) соответствует образованию двух σ-орбиталей типа: σ_s и σ_s^*. При комбинации орбиталей p-типа характер перекрывания $2p_z$-орбиталей существенно отличается от перекрывания $2p_x$- и $2p_y$-орбиталей. Комбинация атомных $2p_z$-орбиталей, которые вытянуты вдоль оси z, дает молекулярные орбитали σ_z и σ_z^* (рис. 24), тогда как комбинация двух $2p_x$-орбиталей дает молекулярные π-орбитали: π_x и π_x^* (рис. 25). Если вместо атомных $2p_x$-орбиталей скомбинировать две $2p_y$-орбитали, то получаются аналогичные молекулярные орбитали π-типа, но повернутые на 90° вокруг межъядерной оси молекулы. Поскольку энергия $2p_x$- и $2p_y$-орбиталей одинакова и они перекрываются одинаковым способом, возникающие молекулярные орбитали π_x и π_y имеют одинаковую энергию и форму; то же самое относится к π_x^*- и π_y^*-орбиталям.

Согласно спектроскопическим данным молекулярные орбитали большинства двухатомных молекул элементов следуют в таком порядке по возрастанию энергии:

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \pi_x = \pi_y < \sigma_z < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

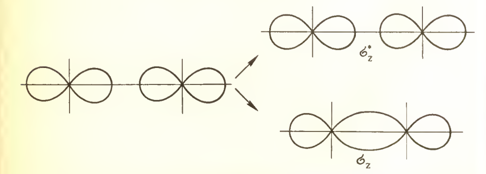


Рис. 24. Схема образования связывающей σ_z- и разрыхляющей σ_z^*-орбиталей двухатомной молекулы

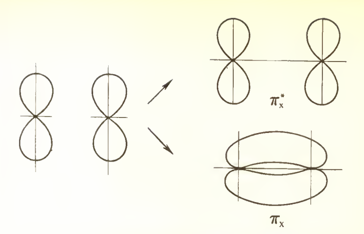
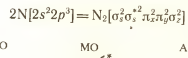


Рис. 25. Схема образоваиия связывающей π- и разрыхляющей π^*-орбиталей двухатомиой молекулы

Несколько иной порядок энергетического расположения молекулярных орбиталей для молекул элементов конца периода (см. табл. 9).

Энергетическая диаграмма уровней атомных и молекулярных орбиталей двухатомных молекул элементов 2-го периода показана на рисунке 26. Этой диаграммой можно воспользоваться для выяснения распределения электронов по орбиталям в молекулах. При этом следует учесть энергию орбиталей, принцип Паули и правило Гунда. Так, реакция образования молекулы N_2 из атомов может быть записана так:



$$2N[2s^2 2p^3] = N_2[\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2]$$

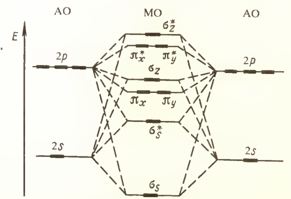


Рис. 26. Энергетическаи диаграмма уровней двухатомиых молекул элемеитов 2-го периода

Таблица 9. **Энергия, длина и порядок связи двухатомных молекул элементов 2-го периода**

Молекулярные орбитали	B_2	C_2	N_2	N_2^+
σ_z^*	—	—	—	—
π_x^* π_y^*	— —	— —	— —	— —
σ_z	—	—	↑↓	↑
π_x π_y	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_s^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_s	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Порядок связи	1	2	3	2,5
Межъядерное расстояние, нм	0,159	0,131	0,110	0,112
Энергия диссоциации, кДж/моль	288,4	627	940	828

Молекулярные орбитали	O_2^+	O_2	F_2	(Ne_2)
σ_z^*	—	—	—	↑↓
π_x^* π_y^*	↑ —	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
π_x π_y	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_z	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_s^*	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_s	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
Порядок связи	2,5	2	1	0
Межъядерное расстояние, нм	0,112	0,121	0,142	—
Энергия диссоциации, кДж/моль	629	494	159	—

В простейших случаях характер распределения электронов по молекулярным орбиталям позволяет построить структурную формулу молекулы. Так, в молекуле N_2 (табл. 9):

$$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2$$

порядок связи 3 за счет π_x^2-, π_y^2- и σ_z^2- электронов. Остальные электроны — σ^2 и σ_s^{*2} — вклад в химическую связь практически не вносят, и их можно рассматривать принадлежащими отдельным атомам:

$$:N \equiv N:$$

В молекуле N_2 одна σ-связь и две π-связи.

В молекуле F_2 порядок связи 1, ее осуществляют σ_z-электроны:

$$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x^{*2}\pi_y^{*2}$$

Остальные электроны можно рассматривать как несвязывающие, т. е. принадлежащие отдельным атомам:

$$:\ddot{\underset{..}{F}}—\ddot{\underset{..}{F}}:$$

Сложнее представить таким приемом структурную формулу молекулы кислорода O_2 (см. табл. 9):

$$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x^{*1}\pi_y^{*1}$$

Согласно правилу Хунда два электрона распределяются по двум π^*-орбиталям: π_x^{*1} и π_y^{*1}. Порядок связи в молекуле O_2 равен 2. За счет $(\sigma_z)^2$-электронов осуществляется σ-связь, π-связывание определяется π- и π^*-электронами. Строение молекулы кислорода можно представить структурными формулами

:O⋮⋮⋮O: , или :Ȯ≡Ȯ:

Тремя точками обозначены связи, обусловленные двумя π- и одним π^*-электронами, что отвечает порядку связи 0,5. Во второй формуле непарные точки означают π_x^*- и π_y^*-электроны. Тройная связь обусловлена σ_z^2-, π_x^2- и π_y^2-электронами, но за счет двух π^*-электронов порядок связи в молекуле O_2 равен 2. Распределение электронной плотности в орбиталях молекулы O_2 приведено на рисунке 27.

При возбуждении молекула O_2 становится диамагнитной (отсутствуют неспаренные электроны):

$$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x^{*2}\pi_y^{*0}$$

и отвечает структурной формуле

:Ö=Ö:

В молекуле B_2 (см. табл. 9):

$$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_x^1\pi_y^1$$

связь осуществляется двумя неспаренными π-электронами. Изобразить структурную формулу молекулы B_2 привычными приемами нельзя.

Двухатомные гетероядерные молекулы. Гетероядерные двухатомные молекулы описывают так же, как гомоядерные молекулы.

Но поскольку молекула образоваиа атомами разных элементов, то и вклад атомиых орбиталей в молекулярные также различеи:

$$\Psi_+ = c_1\psi_A + c_2\psi_B;\ \Psi_- = c_3\psi_A + c_4\psi_B$$

В связывающую орбиталь больший вклад виосит орбиталь более электроотрицательиого атома, а в разрыхляющую — орбиталь меиее электроотрицательиого атома. Допустим, электроотрицательиость атома B больше электроотрицательности атома A. Тогда $c_2 > c_1$, $c_3 > c_4$.

Связывающие орбитали по энергии ближе к орбиталям более электроотрицательного атома, разрыхляющие — ближе к орбиталям менее электроотрицательного атома (рис. 28). Образно говоря, электрон на связывающей орбитали большую часть времени проводит вокруг ядра более электроотрицательного атома, а на разрыхляющей орбитали — вокруг ядра менее электроотрицательного атома.

Различие в энергии исходных атомных орбиталей определяет полярность связи. Величина b (рис. 28) является мерой ионности, а величина a — ковалентности связи.

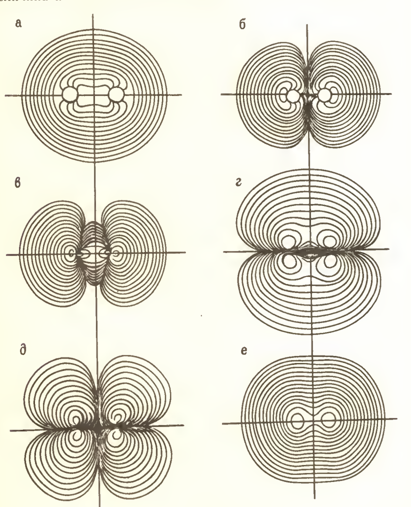


Рис. 27. Контурные диаграммы электронной плотности в молекуле O_2: σ_s-МО *(а)*; σ_s^*-МО *(б)*; σ_z-МО *(в)*; π_x-МО *(г)*; π_x^*-МО *(д)*; общая электронная плотность *(е)*

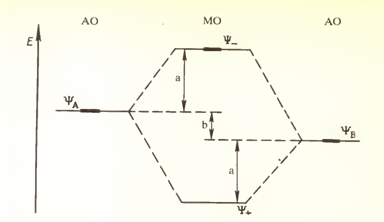


Рис. 28. Энергетическая диаграмма орбиталей гетероядерной двухатомной молекулы

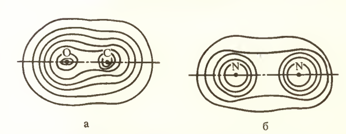


Рис. 29. Контурная диаграмма распределения электронной плотности молекул CO *(а)* и N_2 *(б)*

О характере распределения электронной плотности в гетероядерной молекуле можно судить по диаграмме, приведенной на рисунке 29 для молекулы CO и изоэлектронной ей гомоядерной молекулы N_2.

1. Какие орбитали элементов 2-го периода будут перекрываться, если два атома сблизить по оси z? Какие при этом образуются молекулярные орбитали?

Решение. У элементов 2-го периода валентными являются $2s$-, $2p_y$-, $2p_z$-, $2p_x$-атомные орбитали.

Возможно перекрывание орбиталей по типу s—s (см. рис. 21), p—p (см. рис. 24), p_y—p_y (см. рис. 25), p_x—p_x (см. рис. 25). При этом образуются молекулярные орбитали:

$$\sigma_s \text{ и } \sigma_s^*;\ \sigma_z \text{ и } \sigma_z^*;\ \pi_x \text{ и } \pi_x^*;\ \pi_y \text{ и } \pi_y^*$$

2. Каковы правила заполнения электронами атомных и молекулярных орбиталей? В чем сущность соблюдения условий: минимума энергии, принципа Паули и правила Гунда? Покажите их применение на примере атома и молекулы кислорода.

3. Пользуясь данными таблицы 9, вычислите порядок связи в молекулах, приведенных на рисунке 30, и объясните ход графика зависимости энергии связи от ее порядка.

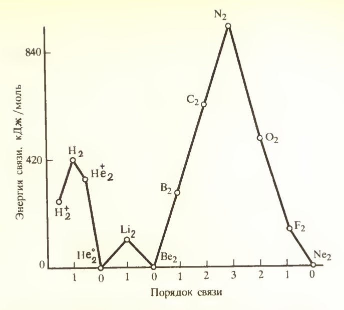


Рис. 30. График зависимости энергии связи от порядка связи в гомоядерных молекулах элементов 1-го и 2-го периодов

4. По отношению к внешнему магнитному полю различают *диамагнитные* и *парамагнитные* вещества. Парамагнитные молекулы втягиваются в магнитное поле, а диамагнитные — выталкиваются. Парамагнитными являются молекулы с неспаренными электронами; молекулы же, в которых все электроны спарены, являются диамагнитными. Исследуя поведение вещества в магнитном поле, устанавливают число неспаренных электронов в молекуле.

Какие из приведенных на рисунке 30 молекул и молекулярных ионов являются парамагнитными? Сколько в них неспаренных электронов? Почему жидкий кислород притягивается магнитом?

5. Составьте электронную конфигурацию молекулы HF. Энергии атомных орбиталей равны:

	1*s* (H)	1*s* (F)	2*s* (F)	2*p* (F)
E, эВ	−13,6	−1000	−40	−17,4

Решение. Валентными у атома фтора являются 2*s*- и 2*p*-орбитали. Вследствие резкого различия в энергии 1*s*-орбитали водорода и 2*s*-орбитали фтора участием 2*s*-орбитали фтора в образовании связи можно пренебречь и рассматривать ее как несвязывающую орбиталь, локализованную на атоме фтора (рис. 31). Комбинация 1*s*-орбитали водорода и $2p_z$-орбитали фтора приводит к σ_z- и σ_z^*-орбиталям. Сочетание $2p_x$- и $2p_y$-орбиталей фтора с 1 *s*-орбиталью водорода дает нулевое перекрывание, поэтому $2p_x$- и $2p_y$-орбитали фтора в молекуле HF играют роль несвязывающих молекулярных орбиталей π^0. Электронная конфигурация молекулы HF: $2s^2\sigma_z^2\pi_{y,x}^{0\,4}$. Связывающие электроны большую часть времени находятся у атома фтора, поэтому молекула HF полярна.

6. Составьте энергетическую диаграмму орбиталей и электронную конфигурацию молекулы хлора.

7. В атмосфере на высоте 30 км за счет излучения Солнца происходит фотодиссоциация молекул O_2:

$$O_2 + h\nu = O + O$$

Это приводит к поглощению большей части опасного для жизни на Земле коротковолнового (высокочастотного) излучения. Какова длина волны излучения, вызывающего диссоциацию молекул O_2?

Решение. Энергия диссоциации молекул O_2 равна 494 кДж/моль (см. табл. 9). Вычислим энергию диссоциации одной молекулы O_2. Для этого значение 494 кДж/моль поделим на число Авогадро ($N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ молекул/моль):

$$\frac{494 \text{ кДж/моль}}{6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль}} = 8{,}21 \cdot 10^{-22} \text{ кДж/молекула}$$

Таким образом, молекула O_2 разлагается на атомы при поглощении $8{,}2 \cdot 10^{-22}$ кДж, или $8{,}21 \cdot 10^{-19}$ Дж, т. е. квант поглощаемой энергии равен: $E = h\nu = 8{,}21 \cdot 10^{-19}$ Дж ($h = 6{,}62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с). Отсюда частота колебаний излучения составляет:

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{8{,}21 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{6{,}62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} = 1{,}24 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$$

Учитывая, что $\lambda\nu = c$ ($c = 3{,}00 \cdot 10^{8}$ м/с), длина волны излучения равна:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3{,}00 \cdot 10^{8} \text{ м/с}}{1{,}24 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}} = 2{,}42 \cdot 10^{-7} \text{ м},$$

или 242 нм (1 м $= 10^{9}$ нм).

8. Почему энергия диссоциации молекул O_2 меньше, чем молекул N_2? В обоснование ответа приведите электронные конфигурации молекул.

9. На высоте 100 км и выше коротковолновое излучение поглощается за счет ионизации атомов и молекул, например:

$$N_2 + h\nu \rightarrow N_2^+ + e^-$$
$$O_2 + h\nu \rightarrow O_2^+ + e^-$$
$$NO + h\nu \rightarrow NO^+ + e^-$$

а) Каковы электронные конфигурации образующихся ионизированных молекул в невозбужденном состоянии?

б) Почему энергия ионизации молекулы N_2 (1503 кДж/моль) больше, чем атома N (1402 кДж/моль)?

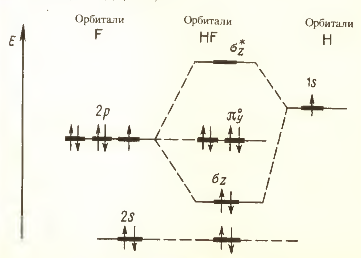


Рис. 31. Энергетическая диаграмма орбиталей молекулы HF

в) Почему энергия ионизации атома O больше (1314 кДж/моль), чем энергия ионизации молекулы O_2 (1165 кДж/моль)?

г) Какова длина волны излучения, которое вызывает ионизацию молекулы NO, энергия ионизации которой составляет 894 кДж/моль? (Ответ: 136 нм.)

д) Каков характер изменения энергии связи и межъядерного расстояния при образовании из молекул N_2 и O_2 молекулярных ионов N_2^+ и O_2^+ и чем это объясняется?

10. Атом бора имеет три валентных электрона. Почему в молекуле B_2 не осуществляется тройная связь, как в молекуле N_2?

11. За счет каких электронов осуществляется связь в молекуле C_2? Почему в отличие от алмаза молекула C_2 неустойчива?

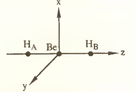
12. Почему некоторые молекулы, приведенные на графике рисунка 30, существовать не могут?

13. Пользуясь энергетической последовательностью орбиталей и их типами для гомоядерной двухатомной молекулы (см. рис. 26), составьте электронные конфигурации молекул CO и NO. Каков в них порядок связи? Какая из них парамагнитна?

МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

Многоцентровые орбитали. Описание химической связи в трехатомных линейных и уголковых, тетраэдрических и треугольных молекулах. Электронная конфигурация молекул и структурные формулы.

Трехатомные линейные формулы. В качестве примеров рассмотрим трехатомные линейные молекулы гидрида бериллия BeH_2 и оксида углерода (IV) CO_2. В молекуле BeH_2 атом Be играет роль центрального атома, а атомы водорода — роль лигандов:



У бериллия — элемента 2-го периода — валентными являются $2s$-, $2p_x$-, $2p_y$-, $2p_z$-орбитали, у водорода валентная орбиталь $1s$.

Как видно на рисунке 32, сочетание $2s$-орбитали атома Be и $1s$-орбитали двух атомов H приводит к образованию трехцентровых молекулярных связывающей σ_s-орбитали и разрыхляющей σ_s^*-орбитали. Аналогично сочетание $2p_z$-орбитали атома Be и $1s$-орбиталей двух атомов H приводит к образованию трехцентровых

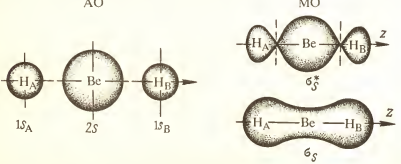
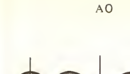


Рис. 32. Схема образования трехцентровой связывающей σ_s- и разрыхляющей σ_s^*-орбиталей молекулы BeH_2



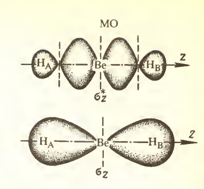


Рис. 33. Схема образования трехцентровой связывающей σ_z- и разрыхляющей σ_z^*-орбиталей молекулы BeH_2

молекулярных σ_z- и σ_z^*-орбиталей (рис. 33). У атома бериллия $2p_x$- и $2p_y$-орбитали с орбиталями водорода не комбинируются и в молекуле играют роль несвязывающих одноцентровых орбиталей, принадлежащих лишь атому бериллия. Энергия электронов на несвязывающих молекулярных орбиталях практически такая же, как и на атомных орбиталях. В символах метода молекулярных орбиталей $2p_x$- и $2p_y$ обозначают π-МО.

Энергетическая диаграмма уровней молекулы BeH_2 приведена на рисунке 34. В соответствии с большей электроотрицательностью водорода его орбитали в схеме расположены ниже орбиталей бериллия. Четыре валентных электрона невозбужденной молекулы BeH_2 (два электрона от атома бериллия и два от двух атомов водорода) располагаются на σ_s- и σ_z-орбиталях, что описывается электронной конфигурацией.

$$(\sigma_s)^2\,(\sigma_z)^2$$

Таким образом, химическая связь в молекуле BeH_2 осуществляется на счет двух электронных пар в трехцентровых σ_s- и σ_z-орбиталях. Каждая из двух электронных пар в равной степени принадлежит обоим атомам водорода. Поэтому можно считать порядок связи Be—H равным 1 и строение этой молекулы выразить структурной формулой H—Be—H, которая показывает, что связи Be—H равноценны — имеют одинаковую энергию и длину.

Построение σ-МО для молекулы CO_2 осуществляется так же, как и для линейной трехатомной молекулы BeH_2. Однако у атома кислорода в отличие от атома водорода имеются орбитали p-типа. Следовательно, орбиталей в молекуле CO_2 больше, чем в молекуле BeH_2.

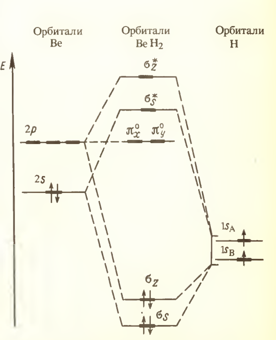


Рис. 34. Энергетическая диаграмма орбиталей линейной трехатомной молекулы без π-связывания на примере BeH_2

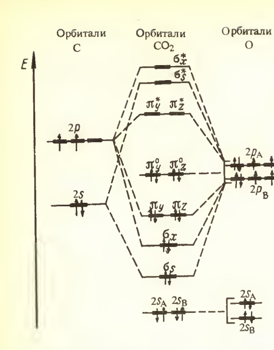


Рис. 35. Энергетическая диаграмма линейной трехатомной молекулы с π-связыванием на примере CO_2

Приближенная энергетическая диаграмма молекулы CO_2 приведена на рисунке 35. Распределение валентных электронов (четыре — атома углерода и восемь — двух атомов кислорода) по орбиталям молекулы CO_2 соответствует электронной конфигурации

$$\sigma_s^2\sigma_x^2\pi_y^2\pi_z^2\pi_y^{\circ 2}\pi_z^{\circ 2},$$

а с учетом 2s-электронов двух атомов кислорода:

$$2s_A^2\,2s_B^2\,\sigma_s^2\,\sigma_x^2\pi_z^2\pi_y^2\pi_y^{\circ 2}\pi_z^{\circ 2}$$

Четыре пары электронов приходятся на четыре трехцентровые связывающие орбитали, т. е. на каждый из атомов кислорода приходится по две пары связывающих электронов. Таким образом, можно считать, что порядок связи между атомами кислорода и углерода в молекуле CO_2 равен 2. Это можно отразить структурной формулой

O=C=O

Пятиатомные тетраэдрические молекулы. Относительное расположение атомов водорода и углерода для тетраэдрической молекулы метана CH_4 приведено на рисунке 36.

В образовании орбиталей молекулы CH_4 принимают участие $2s$-, $2p_x$-, $2p_y$- и $2p_z$-орбитали атома углерода и $1s$-орбитали четырех атомов водорода. Возможные способы перекрывания валентных орбиталей атома углерода и четырех атомов водорода показаны на рисунке 37. Образуются σ_s и σ_s^*-МО, σ_p (σ_x, σ_y, σ_z) и σ_p^* (σ_x^*, σ_y^*, σ_z^*)-МО.

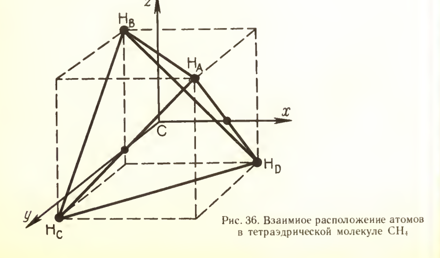


Рис. 36. Взаимное расположение атомов в тетраэдрической молекуле CH_4

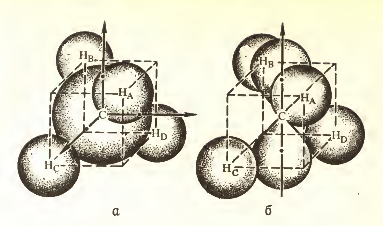


Рис. 37. Перекрывание 2*s*- (*а*) и 2*p*-орбиталей (*б*) атома C с 1*s*-орбиталями четырех атомов H молекулы CH_4

Энергетическая диаграмма орбиталей молекулы метана приведена на рисунке 38. Невозбужденная молекула CH_4 имеет два связывающих и два разрыхляющих энергетических уровня. Распределение восьми валентных электронов молекулы метана (четыре от атома C и четыре от атомов H) соответствует электронной конфигурации

$$\sigma_s^2\sigma_x^2\sigma_y^2\sigma_z^2$$

Каждая из молекулярных орбиталей охватывает все атомы молекулы, и поэтому по характеру распределения электронной плотности все четыре атома водорода равноценны. Это отвечает наличию четырех равноценных связей C—H, что можно выразить структурной формулой

```
        H
        |
  H ——  C  —— H
        |
        H
```

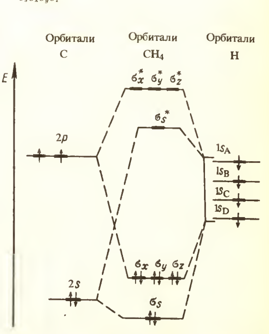
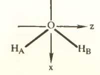


Рис. 38. Энергетическая диаграмма орбиталей тетраэдрической молекулы без π-связывания на примере CH_4

Угловые молекулы. Угловую структуру имеет молекула воды. Взаимное расположение атомов водорода и кислорода в молекуле воды можно представить схемой:



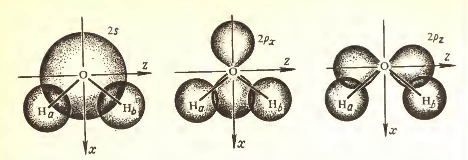


Рис. 39. Перекрывание 2s-, $2p_x$- и $2p_z$-орбиталей атомов O с 1s-орбиталями двух атомов H в молекуле H_2O

Трехатомные угловые молекулы. Молекулярные орбитали H_2O образуются за счет 2s- и 2p-орбиталей атомов кислорода и 1s-орбиталей двух атомов водорода. Характер перекрывания этих орбиталей показан на рисунке 39 и на с. 59.

Перекрывание $2p_z$-орбиталей атома O и 1s-орбиталей двух атомов H приводит к возникновению молекулярных σ_z- и σ_z^*-орбиталей. Как видно из рисунка 39, характер перекрывания 2s- и $2p_x$-орбиталей O одинаков. В результате образуются три молекулярные орбитали: связывающая σ_s, почти несвязывающая σ_x° и разрыхляющая σ_s^*. Орбиталь $2p_y$ расположена перпендикулярно плоскости расположения атомов H и O, с 1s-орбиталями атомов H не перекрывается и в молекуле H_2O играет роль несвязывающей молекулярной π_y°-орбитали.

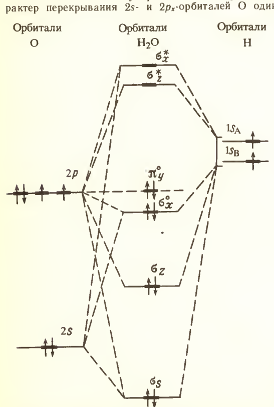


Рис. 40. Энергетическая диаграмма орбиталей угловой молекулы без π-связывания на примере H_2O

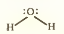
Комбинация исходных четырех атомных орбиталей кислорода и двух орбиталей атомов водорода приводит к образованию двух связывающих (σ_s и σ_z), двух несвязывающих (σ_x° и π_y°) и двух разрыхляющих (σ_s^* и σ_z^*) молекулярных орбиталей (рис. 40).

Восемь валентных электронов (шесть атома O и два атомов H) распределяются по двум связывающим и двум несвязывающим орбиталям:

$$\sigma_s^2\sigma_z^2\sigma_x^{\circ 2}\pi_y^{\circ 2}$$

Две разрыхляющие орбитали свободны (рис. 40).

В молекуле воды две σ-связывающие электронные пары, что можно отразить структурной формулой, в которой атом кислорода связан двумя σ-связями с атомами водорода:



Несвязывающие электроны локализованы у атома O.

В угловой молекуле оксида серы (IV) SO_2, как и в молекуле воды H_2O (рис. 40), σ-связь осуществляется электронами σ_s- и σ_z-орбиталей. Но в отличие от молекулы H_2O в молекуле SO_2 связывающими являются также электроны π_y-орбитали (рис. 41):

$$\sigma_s^2\sigma_z^2\pi_y^2$$

Можно представить, что между атомом серы и каждым из атомов кислорода имеется одна σ-связь и делокализованная π-связь, а на атоме серы также несвязывающая электронная пара $\sigma_x^{\circ 2}$:

$$O \overset{\ddot{S}}{=\!=\!=} O$$

(Делокализованная связь изображена пунктиром.)

Подобную диаграмму молекулярных орбиталей имеют угловые молекулы O_3, ClO_2, Cl_2O, ион NO_2^- и др.

Четырехатомные молекулы. Молекулы и ионы типа BF_3, NO_3^-, CO_3^{2-} имеют форму треугольника. Связь осуществляется электронами трех четырехцентровых σ-орбиталей и одной π-орбитали (рис. 42):

$$\sigma_s^2\sigma_x^2\sigma_y^2\pi_z^2$$

Рис. 41. Энергетическая диаграмма орбиталей угловой молекулы с π-связыванием на примере SO_2

Остальные электроны играют роль несвязывающих.

Электронную конфигурацию треугольных молекул и ионов можно интерпретировать в виде структурной формулы, в которой центральный атом связан с каждым периферическим атомом одной σ-связью и на $^1/_3$ π-связью:

BF_3 $\qquad$ NO_3^- $\qquad$ CO_3^{2-}

Метод молекулярных орбиталей нашел широкое применение, так как дает самый общий подход ко всем типам химических соединений. В последнее время эта теория доминирует в теории химической связи и теоретической химии вообще. Ее математический аппарат наиболее удобен для проведения количественных расчетов с помощью ЭВМ.

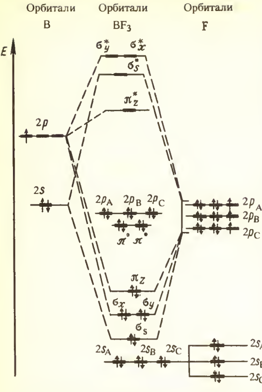


Рис. 42. Энергетическая диаграмма орбиталей треугольной молекулы на примере BF_3

1. Изобразите σ-орбитали: а) трехатомной линейной молекулы; б) тетраэдрической молекулы.

2. Составьте энергетическую диаграмму орбиталей и электронную конфигурацию иона NH_4^+. (Примите во внимание, что этот ион, как и молекула CH_4, имеет тетраэдрическое строение.) Почему молекула NH_4 неустойчива?

3. Какие молекулы называются изоэлектронными? Будут ли изоэлектронными: а) BH_4^-, CH_4, NH_4^+; б) SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-; в) BO_3^{3-}, CO_3^{2-}, NO_3^-, BF_3, BH_3?

4. Приведите связывающую электронную конфигурацию молекул CH_4, CO_2, иона CO_3^{2-}. Почему, несмотря на различие в энергетическом состоянии связывающих электронов, связь периферических атомов с центральным равноценна? Так, в молекуле CH_4 порядок связи C—H равен 1, межъядерное расстояние $d_{CH} = 0{,}109$ нм, энергия связи $E_{CH} = 414$ кДж/моль.

5. Приведите энергетическую диаграмму орбиталей и связывающую электронную конфигурацию иона CO_3^{2-}, имеющего форму треугольника. Составьте структурную формулу этого иона, показав равенство всех атомов кислорода.

6. Приведите энергетическую диаграмму орбиталей тетраэдрической молекулы. Какова электронная конфигурация иона BH_4^-? Почему в отличие от тетраэдрического иона BH_4^- треугольная молекула $BH_3 [\sigma_s^2\sigma_x^2\sigma_y^2\pi_z^0]$ неустойчива?

7. Приведен ряд молекул и молекулярных ионов: B_2, N_2, N_2^+, NO_2, NO, NO^+, H_2, H_2^+, C_2, CO, CO_2, CH_4, CH_5^+. Для каких из них химическую связь можно представить как двухцентровую и двухэлектронную? Составьте их структурные формулы. Для каких молекул структурные формулы неприемлемы?

8. Почему атомы объединяются в молекулы? Почему молекулы имеют тот или иной состав, то или иное строение?

Ответ. Атомы объединяются в молекулы данного состава, если при этом достигается энергетически более выгодное состояние, чем системы с изолированными атомами. Молекула имеет определенное строение, так как именно такое пространственное расположение атомов отвечает наименьшей энергии системы химически связанных атомов. Выделение энергии при образовании из атомов молекул определяется тем, что электростатическое взаимодействие ядер и электронов, связанных в молекулы, оказывается сильнее, чем в системе изолированных атомов.

МЕТОД ВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ

Каковы основные положения теории валентных связей? По каким механизмам возможно образование ковалентной связи? Как оценить валентность элементов в молекуле? Чем определяются валентные возможности элемента? От чего зависит пространственная конфигурация молекул? В чем сущность модели гибридизации орбиталей центрального атома молекулы и модели локализованных электронных пар?

НАСЫЩАЕМОСТЬ И НАПРАВЛЕННОСТЬ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Метод валентных связей (локализованных электронных пар) строится на положении о том, что каждая пара атомов в молекуле удерживается вместе при помощи одной или нескольких общих электронных пар. Таким образом, в представлении теории валентных связей химическая связь локализована между двумя атомами, т. е. она двухцентровая и двухэлектронная.

Образование молекулы водорода из атомов можно представить схемой (точка означает электрон, черта — пару электронов):

$$H\cdot + \cdot H \rightarrow H{:}H, \text{ или } H\cdot + \cdot H \rightarrow H{-}H$$

Атомы кислорода и углерода могут соединяться с двумя и четырьмя (соответственно) одновалентными атомами водорода:

O $2s^2$ $2p^4$ ⇅ ↑ ↑ — $2s$ ⇅, $2p$

C $2s^2$ $2p^2$ ↑ ↑ — — $2s$ ⇅, $2p$

$$:\dot{\underset{..}{O}}\cdot + 2\cdot H \rightarrow :\underset{..}{O}(H){-}H$$

$$\cdot\dot{\underset{.}{C}}\cdot + 4\cdot H \rightarrow CH_4 \;(\text{H—C—H, с H сверху и снизу})$$

Возбуждение атомов до нового валентного состояния возможно в тех случаях, когда затрачиваемая на него энергия компенсируется энергией, выделяемой при образовании связей.

Возможен и донорно-акцепторный механизм образования двухцентровой двухэлектронной связи, а именно при взаимодействии частиц, одна из которых имеет пару электронов А:, а другая — свободную орбиталь □ В:

$$A{:} + \square B = A - B$$
донор акцептор

Имея в виду два механизма образования ковалентной связи, рассмотрим валентные возможности атомов элементов 2-го периода бора, углерода и азота.

B ↑↓ (2s) ↑ — — (2p)   C ↑↓ (2s) ↑ ↑ — (2p)   N ↑↓ (2s) ↑ ↑ ↑ (2p)

В соответствии с числом непарных электронов атомы B, C и N могут образовать соответственно три, четыре и три ковалентные связи, например, с атомами водорода:

$$\cdot\dot{B}\cdot + 3\cdot H \rightarrow BH_3 \qquad \cdot\dot{C}\cdot + 4\cdot H \rightarrow CH_4 \qquad :\dot{N}\cdot + 3\cdot H \rightarrow :NH_3$$

Атом бора имеет свободную орбиталь, поэтому в молекуле BH_3 дефицит электронов. В молекуле же H_3N при атоме азота имеется неподеленная (несвязывающая) электронная пара. Таким образом, молекула BH_3 может выступать как акцептор, а молекула H_3N, наоборот, как донор электронной пары. Иными словами, центральные атомы той и другой молекулы способны к образованию четвертой ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму.

Простейший донор электронной пары — гидрид-ион H^-. Присоединение отрицательного гидрид-иона к молекуле BH_3 приводит к образованию комплексного иона BH_4^- с отрицательным зарядом:

$$H_3B\square + :H^- \longrightarrow [BH_4]^-$$

акцептор донор

Простейший акцептор электронной пары — протон H^+; его присоединение к молекуле H_3N тоже приводит к образованию комплексного иона NH_4^+, но уже с положительным зарядом:

$$H_3N: + \square H^+ \longrightarrow [NH_4]^+$$

донор акцептор

Из сопоставления структурных формул молекулы CH_4 и комплексных ионов BH_4^- и NH_4^+

$$[BH_4]^- \qquad [CH_4]^0 \qquad [NH_4]^+$$

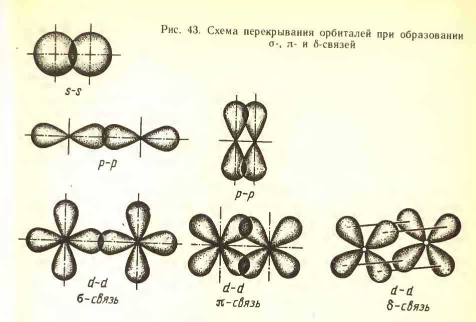


Рис. 43. Схема перекрывания орбиталей при образовании σ-, π- и δ-связей

видно, что атомы бора, углерода и азота в этих соединениях четырехвалентны. Следует отметить, что в ионах BH_4^- и NH_4^+ все четыре связи равноценны и неразличимы. Следовательно, в этих ионах заряд делокализован (рассредоточен) по всему комплексу.

Рассмотренные примеры показывают, что способность атома образовывать ковалентные связи обусловливается не только одноэлектронными, но и двухэлектронными облаками или соответственно наличием свободных орбиталей.

Направленность ковалентной связи. Поскольку электронные облака имеют различную форму, их взаимное перекрывание может осуществляться разными способами. В зависимости от способа перекрывания различают σ-, π- и δ-связи (рис. 43).

σ-Связь осуществляется при перекрывании облаков вдоль линии соединения атомов. π-Связь возникает при пересечении электронных облаков по обе стороны от линии соединения атомов. δ-Связь обязана перекрыванию всех четырех лопастей *d*-электронных облаков, расположенных в параллельных плоскостях. *s*-Электроны могут участвовать лишь в σ-связывании, *p*-электроны — уже в σ- и π-связывании, а *d*-электроны — как в σ- и π-, так и в δ-связывании. Для *f*-орбиталей способы перекрывания еще разнообразнее.

Поскольку электронные облака (кроме *s*-облака) направлены в пространстве, то и химические связи, образуемые с их участием, пространственно направлены.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ МОЛЕКУЛ

Модель гибридизации орбиталей. Обычно химические связи образуются за счет электронов разных энергетических состояний

атома. Так, у атомов бериллия ($2s^12p^1$), бора ($2s^12p^2$) и углерода ($2s^12p^3$) в образовании связей одновременно принимают участие как *s*-, так и *p*-электроны. Однако связи, образованные с их участием, оказываются равноценными и расположенными симметрично. Для объяснения этого факта применяется представление о гибридизации валентных орбиталей. Согласно этому представлению химические связи формируются электронами не «чистых», а «смешанных», так называемых *гибридных* орбиталей.

Следует отметить, что как физический процесс гибридизации орбиталей не существует. Метод гибридизации представляет собой удобную модель наглядного описания молекул.

На рисунке 44 показана гибридная орбиталь за счет комбинации *s*- и *p*-орбиталей. Она больше вытянута по одну сторону от ядра, чем по другую, т. е. электронная плотность в ней сконцентрирована по одну сторону в большей степени, чем по другую. Поэтому химическая связь, образованная с участием электрона гибридной орбитали, должна быть более прочной, чем образованная электронами отдельных *s*- и *p*-орбиталей.

Характер гибридизации валентных орбиталей центрального атома и их пространственное расположеиие определяют пространственную конфигурацию молекул и комплексных ионов. Так, при комбинации одной *s*- и одной *p*-орбитали возникают две *sp*-гибрид-

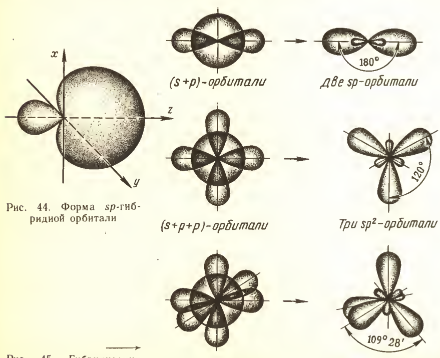


Рис. 44. Форма *sp*-гибридиой орбитали

Рис. 45. Гибридизация атомных орбиталей

ные орбитали, расположенные симметрично под углом 180° (рис. 45). Отсюда и связи, образуемые с участием электронов этих орбиталей, также располагаются под углом 180°. Например, у атома бериллия *sp*-гибридизация орбиталей проявляется в молекуле $BeCl_2$, которая вследствие этого имеет линейную форму

Cl—Be—Cl

180°

Комбинация трех орбиталей — одной *s*- и двух *p*-типа — приводит к образованию трех sp^2-гибридных орбиталей, расположенных под углом 120° (рис. 45). Под таким же углом располагаются и связи, образованные с участием электронов этих орбиталей. Например, вследствие sp^2-гибридизации орбиталей атома бора молекула BCl_3 имеет форму треугольника

Cl Cl
B
120°
Cl

Комбинация четырех орбиталей — одной *s*- и трех *p*-типа — приводит к sp^3-гибридизации, при которой четыре гибридные орбитали симметрично ориентированы в пространстве под углом 109°28′ (рис. 45) к четырем вершинам тетраэдра. Тетраэдрическое расположение связей и форма тетраэдра характерны для многих соединений четырехвалентного углерода, например CCl_4:

Cl
C
Cl 109,5° Cl
Cl

Вследствие sp^3-гибридизации орбиталей атомов азота и бора аналогичную структуру имеют ионы NH_4^+ и BH_4^-.

Кроме рассмотренных, возможны и другие типы гибридизации валентных орбиталей и конфигурации молекул (см. табл. 10).

Комбинация типа одной *s*-, трех *p*- и одной *d*-орбиталей приводит к sp^3d-гибридизации. Это соответствует пространственной ориентации пяти sp^3d-гибридных орбиталей к вершинам тригональной бипирамиды. В случае sp^3d^2-гибридизации шесть sp^3d^2-гибридных орбиталей ориентируются к вершинам октаэдра.

С позиций модели гибридизации орбиталей рассмотрим состав и пространственную конфигурацию молекул CH_4, H_3N и H_2O. У атомов C, N и O валентными являются $2s$-, $2p_x$-, $2p_y$- и $2p_z$-орбитали. На четыре sp^3-гибридные орбитали атомов C, N и O приходится соответственно 4, 5 и 6 электронов:

C $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ — sp^3; N $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ — sp^3; O $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ — sp^3

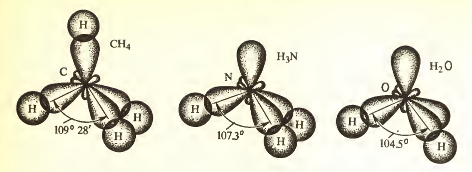


Рис. 46. Перекрываиие гибридиых атомиых орбиталей в молекулах CH_4, NH_3, H_2O

По числу неспаренных электронов атом углерода образует четыре связи, атом азота — три, а атом кислорода образует две связи (рис. 46). В молекуле H_3N одна из sp^3-гибридных орбиталей занята несвязывающей электронной парой, в молекуле H_2O две орбитали заняты несвязывающими электронными парами. Поэтому если молекула CH_4 имеет форму тетраэдра, то молекула H_3N — форму тригональной пирамиды, а молекула H_2O — угловую форму.

Модель локализованных электронных пар. Согласно этой модели расположение связей и лигандов вокруг центрального атома определяется числом его σ-электронных пар, в том числе несвязывающих. При этом за счет взаимного отталкивания они располагаются в максимальной удаленности относительно друг друга.

Число локализованных электронных пар центрального атома и пространственная конфигурация некоторых молекул приведены в таблице 10. Так, с помощью модели локализованных электронных пар нетрудно показать, что к молекулам типа AB_4, AB_3E, AB_2E_2 (E — несвязывающая электронная пара) относятся молекулы CH_4, H_3N и H_2O соответственно. Молекула CH_4 имеет форму тетраэдра с атомом углерода в центре, а в молекуле H_3N одна из вершин тетраэдра занята несвязывающей электронной парой, и молекула поэтому имеет форму тригональной пирамиды. В молекуле H_2O две вершины тетраэдра заняты электронными парами, а сама молекула имеет угловую форму.

Сказанное совпадает с выводами модели гибридизации орбиталей центрального атома (см. рис. 46).

Связывающая электроииая пара (локализоваиа между двумя атомами) заиимает меиьше места, чем иесвязывающая. Поэтому отталкиваиие проявляется в иаибольшей степеии между иесвязывающими парами, иесколько меиьше — между иесвязывающей и связывающей парами и иаимеиее — между связывающими электроииыми парами. Увеличеиием числа иесвязывающих электроииых пар цеитрального атома объясияется умеиьшеиие валеитиого угла ∠НЭН в ряду CH_4 (109,5°, молекула типа AB_4) — H_3N (107,3°, молекула типа AB_3E) — H_2O (104,5°, молекула типа AB_2E_2).

Как видио из таблицы 10, при пяти σ-электроииых парах цеитрального атома А возможиы молекулы состава AB_5 тригоиально-бипирамидальной формы, AB_4E — искажеиио-тетраэдрической, AB_3E_2 — Т-образиой и состава AB_2E_3 — лиией-иой формы.

Таблица 10. **Расположение σ-электронных пар центрального атома А и пространственная конфигурация молекул (комплексов) AB_n**

Число σ-электронных пар атома А			Тип молекулы	Пространственная конфигурация молекулы (комплекса)	Тип гибридизации орбиталей атома А	Пример
общее	связывающих (к. ч. А)	несвязывающих				
1	2	3	4	5	6	7
2	2	0	AB_2	Линейная B—A—B	sp	BeH_2, CO_2
3	3	0	AB_3	Треугольная	sp^2	BF_3, CO_3^{2-}
	2	1	AB_2E	Угловая		$SnCl_2$
4	4	0	AB_4	Тетраэдрическая	sp^3	CH_4, CCl_4
4	3	1	AB_3E	Тригонально-пирамидальная		H_3N, NF_3
	2	2	AB_2E_2	Угловая		H_2O, OF_2

1	2	3	4	5	6	7
5	5	0	AB_5	Тригонально-бипирамидальная	sp^3d	PCl_5
	4	1	AB_4E	Искаженная тетраэдрическая		SF_4
	3	2	AB_3E_2	Т-образная		ClF_3
	2	3	AB_2E_3	Линейная		XeF_2, IF_2^-
6	6	0	AB_6	Октаэдрическая	sp^3d^2	SF_6, SiF_6^{2-}
	5	1	AB_5E	Квадратно-пирамидальная		IF_5, SbF_5^{2-}

1	2	3	4	5	6	7
	4	2	AB_4E_2	Квадратная		XeF_4, ICl_4^-

Шести σ-электронным парам атома A отвечают молекулы AB_6, AB_5E, AB_4E_2 соответственно октаэдрической, тетрагонально-пирамидальной, квадратной формы.

Кратность связи. Кратность связи обусловлена наложением на σ-связь π- и δ-связей. Например, в молекуле, имеющей тройную связь

$$:\dot{N}: + \cdot\dot{N}: \rightarrow :N{\equiv}N:$$

одна из связей σ-типа, две другие — π-типа, отвечающие $p_z - p_z$-, $p_x - p_x$- и $p_y - p_y$-перекрыванию соответственно (см. рис. 43).

В линейной молекуле CO_2 каждый атом кислорода объединяется с атомом углерода одной σ- и одной π-связью:

$$O{=}C{=}O$$

Повышение кратности связи приводит к упрочнению межатомной связи и уменьшению межъядерного расстояния (длины связи). Так, энергии диссоциации молекул фтора F_2 ($:\ddot{F}{-}\ddot{F}:$) и азота N_2 ($:N{\equiv}N:$) соответственно равны 159 и 940 кДж/моль.

Влияние π-связывания на межъядерное расстояние хорошо иллюстрирует ряд C_2H_6—C_2H_4—C_2H_2:

$$\begin{matrix} C_2H_6 & C_2H_4 & C_2H_2 \\ H_3C{-}CH_3 & H_2C{=}CH_2 & HC{\equiv}CH, \end{matrix}$$

в котором расстояние между атомами углерода по мере повышения кратности связи уменьшается и составляет соответственно 0,1543; 0,1353 и 0,1205 нм.

Делокализованная π-связь. Рассмотрим химические связи в карбонат-ионе CO_3^{2-}. Этот ион имеет треугольное строение. Атом углерода за счет электронов sp^2-гибридных орбиталей образует три связи, лежащие в плоскости под углом 120°. Четвертый электрон углерода образует π-связь. Валентное насыщение одного атома кислорода достигается за счет образования π-связи, двух других — за счет присоединения электрона. Строение такого иона изображают формулой

$$\left[\begin{matrix} {}^{-}O \\ \quad \end{matrix}\!\!\!\!\!\!\!\diagdown C{=}O \atop {}^{-}O\diagup\right]^{2-}$$

недостатком которой является неравноценность связей C—O, что противоречит данным эксперимента. Поэтому в модели валентных связей строение аниона CO_3^{2-} изображается не одной схемой, а набором из трех равноценных, отличающихся расположением двойной связи между атомом углерода и одним из трех атомов кислорода.

Равноценность всех связей свидетельствует о делокализации π-связи и отрицательного заряда на все атомы кислорода. Тогда можно обойтись одной схемой с изображением делокализованной π-связи в виде пунктира:

Вследствие делокализации π-связи порядок связи C—O составляет примерно 1 1/3. Длина связи в ионе CO_3^{2-} является промежуточной между длиной одинарной и двойной связей.

Рассуждая аналогичным образом, можно сказать, что в ионе NO_3^- вследствие делокализации заряда и π-связи все три атома кислорода равноценны. В молекуле же HNO_3 одна из связей NO одинарная, две другие близки к двойным:

Образование связи в молекуле оксида серы (IV) SO_2 можно объяснить следующим образом. В атоме серы два непарных электрона, за счет которых присоединяется один атом кислорода O:

Второй атом кислорода O* присоединяется к атому серы за счет донорно-акцепторного взаимодействия (оно показано стрелкой):

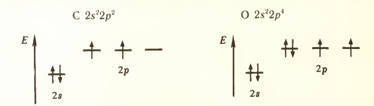
Поскольку в молекуле SO_2 оба атома кислорода равноценны, свойства молекулы лучше передает структурная формула с делокализованными связями:



Составление структурных формул. Для установления пространственной конфигурации простейших молекул (комплексов) выполняют ряд последовательных опера-

ций: 1) в соответствии с электронной конфигурацией атомов составляют схему распределения электронов по валентным орбиталям центрального атома (ц. а.) и периферических атомов (лигандов); 2) определяют по степени окисления ц. а. число электронов, используемых им на образование связей; 3) устанавливают наличие у ц. а. несвязывающих электронных пар по разности общего числа его валентных электронов и электронов, используемых в связывании; 4) по значению координационного числа ц. а. определяют число σ-связывающих электронных пар; 5) по общему числу (связывающих и несвязывающих) электронных пар у ц. а. устанавливают пространственную конфигурацию молекулы. Определяют тип гибридизации валентных орбиталей ц. а., который применим для описания найденной конфигурации молекулы; 6) определяют возможность π-связывания; 7) составляют структурную формулу молекулы (комплекса), отразив делокализацию π-связей и зарядов; 8) проверяют соответствие составленной структурной формулы значениям длин связей и валентных углов.

Рассмотрим пространственную конфигурацию молекулы оксида углерода (IV) CO_2. Атомы углерода и кислорода имеют следующие электронные конфигурации:



Степень окисления углерода в CO_2 равна $+4$. Следовательно, все четыре валентных электрона ц. а. используются на образование связей; число несвязывающих электронных пар равно нулю. Координационному числу ц. а. 2 соответствуют две σ-связывающие электронные пары, т. е. молекула CO_2 имеет линейную формулу (см. табл. 10). Согласно модели гибридизации в образовании двух σ-связей принимают участие одна *s*- и одна *p*-орбитали ц. а., имеет место *sp*-гибридизация валентных орбиталей углерода:

$$\mathrm{O}\underset{sp}{\overset{\sigma}{-}}\mathrm{C}\underset{sp}{\overset{\sigma}{-}}\mathrm{O}$$

Неиспользованные в σ-связывании два электрона углерода и по одному электрону от двух атомов кислорода участвуют в образовании π-связей. Строение молекулы CO_2 можно выразить структурной формулой:

$$\mathrm{O}\underset{\pi}{\overset{\sigma}{=}}\mathrm{C}\underset{\pi}{\overset{\sigma}{=}}\mathrm{O}$$

Подобная структура согласуется со свойствами молекулы CO_2.

1. Какую валентность (по числу двуэлектронных двухцентровых связей) можно приписать центральному атому следующих молекул: $BeCl_2$, BCl_3, CCl_4, CO_2, BF_3, BF_4^-, NF_4^+?

2. Каково пространственное расположение вокруг центрального атома двух, трех, четырех, пяти и шести электронных пар? При ответе используйте данные таблицы 10.

3. Исходя из модели локализованных электронных пар, определите пространственную конфигурацию молекул: а) CH_4, NH_3, H_2O; б) PF_5, SF_4, ClF_3, XeF_2; в) SF_6, IF_5, XeF_4.

4. Сформулируйте основные принципы модели гибридизации атомных орбиталей для объяснения пространственной конфигурации молекул.

Каково пространственное расположение относительно центрального атома *sp*-, sp^2-, sp^3-, sp^3d-, sp^3d^2-гибридных орбиталей?

5. Какой тип гибридизации валентных орбиталей центрального атома наиболее вероятен для молекул SF_6, PF_5, SiF_4, AlF_3, MgF_2? Опишите пространственную конфигурацию этих молекул.

Мы рассмотрели представления о химической связи с позиций метода молекулярных орбиталей и метода валентных связей (схем). Пользуясь этими теориями, объяснили некоторые конкретные примеры строения молекул, рассмотрели влияние строения молекул на их свойства. Эти приближенные теории помогают ориентироваться в большом многообразии экспериментальных данных. Однако, несмотря на большие успехи в развитии учения о химической связи, теорию, способную количественно предсказать свойства огромного разнообразия веществ, еще предстоит разработать.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ

Рассмотрим образование и химическую связь в комплексных ионах (комплексах) на следующем примере. При действии раствором аммиака на раствор соли цинка (например, $ZnCl_2$) выпадает осадок гидроксида цинка $Zn(OH)_2$, а при избытке аммиака осадок растворяется. Что при этом происходит? Из раствора можно выделить соль — аммиакат цинка $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$. Это соединение комплексное. Оно образовано комплексными катионами $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ и простыми анионами Cl^-. Происходящие реакции можно выразить следующим суммарным уравнением:

$$Zn^{2+} + 4NH_3 = [Zn(NH_3)_4]^{2+}$$

Образование комплекса $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ можно объяснить донорно-акцепторным взаимодействием иона Zn^{2+} с молекулами NH_3. Атом цинка имеет электронную конфигурацию

	3d					4s	4p		
Zn, $3d^{10}4s^2$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	—	—

а его ион —

	3d					4s	4p		
Zn^{2+}, d^{10}	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	—	—	—	—

sp^3-гибридизация

У иона Zn^{2+} свободны одна *s*- и три *p*-валентные орбитали. Поэтому ион может выступать в качестве акцептора четырех электронных пар. Молекула же NH_3 имеет несвязывающую (неподеленную) электронную пару (рис. 46) и, следовательно, может выступать в качестве донора электронной пары. В результате донорно-акцепторного взаимодействия иона Zn^{2+} и молекул NH_3 образуется комплексный ион $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Вследствие sp^3-гибридизации орбиталей цинка этот ион имеет форму тетраэдра:

$$\underset{\text{акцептор}}{Zn^{2+}} + \underset{\text{донор}}{4{:}NH_3} \longrightarrow \left[Zn(NH_3)_4 \right]^{2+}$$

Таблица 11. **Структура комплексов**

Координационное число	Пространственная конфигурация	Комплексообразователь	Пример
2	Линейная	Ag (I), Hg (II)	$[Ag(NH_3)_2]^+$
4	Тетраэдрическая	Be (II), Fe (II), Co (II), Zn (II)	$[FeCl_4]^-$
	Квадратная	Pt (II), Au (III)	$[AuCl_4]^-$
6	Октаэдрическая	Cr (III), Mn (II), Fe (II), Fe (III), Co (II), Co (III), Ni (II), Al (III), Cd (II), Pt (IV)	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

Основополагающие представления о комплексных соединениях ввел швейцарский ученый А. Вернер (1892). По Вернеру, комплексное соединение $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ состоит из внутренней $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ и внешней сферы Cl^-; Zn^{2+} — *комплексообразователь* (центральный атом), NH_3 — *лиганд* (от латинского — связывать). Число координированных лигандов равно координационному числу комплексообразователя.

В таблице 11 приведены некоторые комплексообразователи и строение образуемых ими комплексов.

По характеру электрического заряда различают катионные, анионные и нейтральные комплексы. В приближении ионной модели заряд комплекса представляет собой алгебраическую сумму зарядов образующих его частиц.

Катионный комплекс можно рассматривать как образованный в результате координации вокруг положительного иона нейтральных молекул (H_2O, H_3N и др.). Молекулы H_2O и H_3N в номенклатуре комплексных соединений называют *аква* и *аммин* соответственно:

$[Al(OH_2)_6]Cl_3$ — трихлорид гексаакваалюминия, или хлорид гексаакваалюминия (III)

$[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ — дихлорид тетраамминцинка, или хлорид тетраамминцинка (II)

Соединения, содержащие амминкомплексы, называются *аммиакатами*, а содержащие аквакомплексы,— *гидратами*.

В роли комплексообразователя в анионном комплексе выступает атом с положительной степенью окисления (положительный ион), а лигандами являются атомы с отрицательной степенью окисления (анионы). Отрицательный заряд комплекса отражают добавлением к латинскому названию комплексообразователя суффикса -ат, например:

$K_2[BeF_4]$ — тетрафторобериллат (II) калия

$Ca_3[Al(OH)_6]_2$ — гексагидроксоалюминат (III) кальция

Нейтральные комплексы образуются при координации вокруг атома молекул, а также при одновременной координации вокруг

положительного иона-комплексообразователя отрицательных ионов и молекул. Например:

$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — дихлородиамминплатина
$[Ni(CO)_4]$ — тетракарбонилникель
$[Cr(C_6H_6)_2]$ — дибензолхром

Электронейтральные комплексы, следовательно, являются комплексными соединениями без внешней сферы.

Рассмотрим некоторые комплексные соединения платины (IV). С позиции метода валентных связей можно показать, что для платины (IV) характерно координационное число 6. Электронная конфигурация валентных орбиталей атома платины $5d^9 6s^1$:

	5d					6s	6p		
Pt, $5d^9 6s^1$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	—	—	—

а иона Pt^{4+}:

	5d					6s	6p		
Pt^{4+}, d^6	↑↓	↑↓	↑↓	—	—	—	—	—	—

d^2sp^3-гибридизация

Таким образом, ион Pt^{4+} является акцептором шести электронных пар. За счет участия в донорно-акцепторном взаимодействии шести свободных d^2sp^3-гибридных орбиталей Pt^{4+} его комплексы имеют октаэдрическое строение (см. рис. 51). В качестве примеров приведем следующие соединения:

$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	$K_2[PtCl_6]$	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$
хлорид гексаамминплатины (IV)	гексахлороплатинат калия	диамминтетрахлороплатина

Два первых комплексных соединения представляют собой ионные соединения — соли, кристаллы которых содержат катионы K^+, $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ и анионы $[PtCl_6]^{2-}$, Cl^- соответственно. (Строение $K_2[PtCl_6]$ показано на рисунке 51.) Кристаллы третьего соединения состоят из нейтральных комплексов $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$.

Метод валентных связей не позволяет объяснить состав, строение и свойства всего многообразия комплексных соединений. Значительно шире используются теории кристаллического поля и молекулярных орбиталей.

Комплексные соединения широко распространены в природе, играют важную роль в биологических процессах. Достаточно упомянуть *гемоглобин* крови (комплексообразователь Fe^{2+}) и *хлорофилл* зеленых растений (комплексообразователь Mg^{2+}), витамин B_{12} (комплексообразователь Co^{2+}). Комплексные соединения и комплексообразование находят самое разнообразное практическое применение. Образование комплексов используется при умягчении жесткой воды и растворении камней в почках; важнейшую роль играют комплексные соединения в химическом анализе, производстве металлов и т. д.

1. Укажите внутреннюю и внешнюю сферы, комплексообразователь и его степень окисления (заряд), лиганды соединений: $K_3[FeF_6]$, $[Fe(NH_3)_6]Cl_3$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(OH)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Fe(OH_2)_4Cl_2]Cl$. Составьте названия этих соединений.

2. Составьте формулы октаэдрических комплексов никеля (II) со следующими лигандами: H_2O, NH_3, OH^-, F^-, CN^-. Какие из них являются катионными, какие — анионными комплексами? Приведите их названия.

3. Пользуясь методом валентных связей, установите состав и пространственную конфигурацию комплексов хрома (III) со следующими лигандами: а) H_2O; б) F^-; в) OH^-; г) NH_3; д) Cl^-. Составьте названия комплексов.

Решение. В методе валентных связей образование комплексов относят за счет донорно-акцепторного взаимодействия комплексообразователя и лигандов.

а) Запишем конфигурацию валентных электронов атома хрома и схему распределения электронов по валентным орбиталям:

Cr, $3d^54s^1$: 3d ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ 4s ↑ 4p — — —

Комплексообразователь — ион хрома (III):

Cr^{3+}, $3d^3$: 3d ↑ ↑ ↑ — — 4s — 4p — — —

d^2sp^3-гибридизация

имеющий шесть свободных орбиталей, является акцептором шести электронных пар. Донором электронных пар являются лиганды, в рассматриваемом примере — молекулы воды (см. рис. 46).

$$\underset{\text{акцептор}}{Cr^{3+}} + \underset{\text{донор}}{6:OH_2} \longrightarrow [Cr(OH_2)_6]^{3+}$$

Поскольку в образовании донорно-акцепторной связи принимают участие шесть d^2sp^3-гибридных орбиталей, аквакомплекс имеет форму октаэдра.

4. Какова пространственная конфигурация: а) фторо; б) аква; в) гидроксокомплекса бериллия (II)? Для ответа можно использовать метод валентных связей.

5. Если к раствору соли цинка добавить по каплям раствор щелочи, то образуется осадок. Этот осадок растворяется в избытке щелочи и в растворе кислоты, при добавлении раствора аммиака. Составьте уравнения реакций, имея в виду образование производных аква, гидроксо и амминокомплексов цинка. Дайте названия соединениям. Какие орбитали иона Zn^{2+} ответственны за образование комплексов и какова пространственная конфигурация последних?

6. В соединениях $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и $K_2[CoCl_4]$ определите комплексообразователь (ц. а.), его координационное число и степень окисления. Какие гибридные орбитали комплексообразователя принимают участие в образовании этих комплексов? (Примите во внимание, что первый комплекс диамагнитен, а второй — парамагнитен.)

7. Какие гибридные орбитали серебра (I) ответственны за образование комплексов по схеме: а) $Ag^+ + Cl^-$; б) $Ag^+ + NH_3$? Определите название и пространственную конфигурацию этих комплексов.

8. Составьте координационные формулы и названия веществ: а) $NaSbO_3 \times 3H_2O$; б) $Pt(OH)_4 \cdot 2H_2O$, содержащих гексагидроксокомплексы.

9. Объясните образование иона аммония при взаимодействии молекулы аммиака и иона водорода, укажите комплексообразователь и лиганды.

10. Составьте уравнения реакций, происходящих при действии на раствор хлорида кадмия недостатка и избытка раствора аммиака.

ВАЛЕНТНОСТЬ, КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО, СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

ВАЛЕНТНОСТЬ

Валентность (от латинского valentia — сила) — способность атома присоединять или замещать определенное число атомов или атомных групп с образованием химической связи. (Химическая энциклопедия.— М.: Советская энциклопедия, 1988.— Т. 1.— С. 664.)

Понятие «валентность» появилось в начале XIX в. после открытия закона кратных отношений. В это время валентность элементов устанавливалась экспериментально по стехиометрическому составу соединений. В качестве стандарта были выбраны одновалентный водород (валентность по водороду) и двухвалентный кислород (валентность по кислороду). С открытием периодического закона была показана связь валентности с положением элемента в периодической системе. Высшая валентность элемента определяется номером группы периодической системы, в которой он находится. С помощью подобных представлений удалось систематизировать фактический материал в химии, предсказать состав и синтезировать неизвестные соединения.

С появлением электронной теории химической связи представлению о валентности был придан физический смысл. Было постулировано, что каждая связь центрального атома с периферическими осуществляется парой электронов, которая принадлежит обоим связанным атомам и распределяется между ними. Валентность атома в соединении равна числу его электронов, участвующих в связи; максимальная валентность равна числу валентных электронов атома. Так, водород одновалентен, так как имеет один валентный электрон, кислород по числу неспаренных электронов двухвалентен, углерод четырехвалентен:

H: 1s ↑

O: 2s ↑↓; 2p ↑↓ ↑ ↑

C*: 2s ↑; 2p ↑ ↑ ↑

В структурных формулах двухэлектронную связь стали изображать валентным штрихом:

H—H (H_2); H—O—H (H_2O); O=C=O (CO_2); H—C(—H)(—H)—H (CH_4)

Но оказалось, что представление о валентности как числе двухэлектронных и двухцентровых связей не является всеохватывающим.

Как указывалось, химическая связь может осуществляться при помощи одного (H_2^+) или двух электронов (H_2), охватывать два (H_2^+, H_2) и большее число атомов (CH_4, BeH_2, XeF_2).

По мнению академика Я. К. Сыркина, «...представление черты валентности как образа двух электронов в поле двух ядер означало бы попытку придать понятию валентности физический смысл. Но это недостаточно и неверно. Если атом окружен *n* атомами, это отнюдь не означает, что он образует *n* двухцентровых связей».

В последнее время представление о валентности очень усложнилось и сегодня нет единого подхода для количественной оценки способности атомов к образованию химической связи. Для характеристики способности атомов соединяться друг с другом чаще всего используются три понятия: валентность (ковалентность), степень (состояние) окисления и координационное число атома. Между численными значениями степени окисления, координационного числа и валентности (число связей) в общем случае прямой связи нет.

Представление о валентности как о числе двухцентровых и двухэлектронных связей применимо в тех случаях, когда можно представить, что химическая связь локализована между двумя атомами молекулы.

Так, в молекуле $CH_4[\sigma_s^2\sigma_p^6]$ электронная плотность равномерно распределена относительно всех четырех атомов водорода, и каждый из них находится в равнозначных условиях (рис. 36). Поэтому можно считать, что из восьми электронов молекулы на каждый из атомов водорода приходится по одной электронной паре, т. е. каждый из атомов водорода одновалентен и связан с атомами углерода отдельной независимой парой электронов, а атом углерода четырехвалентен. В молекуле четыре равноценные связи C—H, что схематически изображают структурной формулой:

```
    H
    |
H — C — H
    |
    H
```

При таком подходе искусственно вычленяются части из целой молекулы и условность его очевидна. Тем не менее достоинство этого подхода в его простоте и наглядности. Представлением о локализованных связях широко пользуются для объяснения пространственной конфигурации молекул (комплексов).

Согласно распределению электронов по орбиталям ионов NH_4^+, $BH_4^-[\sigma_s^2\sigma_p^6]$ можно считать, что азот и бор, как и углерод в CH_4, в этих ионах четырехвалентен, а водород одновалентен:

```
 ┌     H     ┐−   ┌     H     ┐0   ┌     H     ┐+
 │     |     │    │     |     │    │     |     │
 │ H — B — H │    │ H — C — H │    │ H — N — H │
 │     |     │    │     |     │    │     |     │
 └     H     ┘    └     H     ┘    └     H     ┘
```

В молекуле $BeH_2[\sigma_s^2\sigma_z^2]$ химическая связь осуществляется за счет двух электронных пар, принадлежащих трехцентровым σ_s- и σ_z-орбиталям (см. рис. 33, 34). Иными словами, каждая из двух электронных пар принадлежит в равной степени обоим атомам водорода. Поэтому можно считать, что в молекуле BeH_2 водород одновалентен, а бериллий двухвалентен.

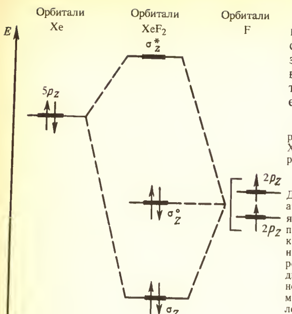


Рис. 47. Энергетическая диаграмма связывающей, несвязывающей и разрыхляющей орбиталей молекулы XeF_2

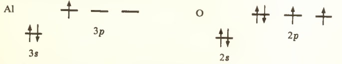
В большинстве неорганических веществ представить распределение электронной плотности в виде отдельных двухэлектронных связей не удается.

Так, распределенне электронной плотностн в молекуле XeF_2 отвечает следующей электронной конфнгурацни (рнс. 47):

$$\sigma_z^2\sigma_z^{\circ 2}$$

Два электрона σ_z^2 связывают атомы Xe и F, а два других $\sigma_z^{\circ 2}$ являются несвязывающнмн — они прннадлежат атомам фтора. Такнм образом, в рамках прнвычных представленнй о двухэлектронной связн счнтать ксенон двухвалентным нельзя, а потому нельзя н нзображать строенне молекулы XeF_2 с помощью валентных штрнхов.

Стремление во всех случаях объяснить значение стехиометрической валентности элементов через число их валентных электронов приводит к структурам, которые неверно передают свойства образуемых ими соединений. В этом смысле очень неудачны графические формулы, составляемые по числу валентных электронов атомов. Так, исходя из трехвалентности алюминия и двухвалентности кислорода



составляются графические формулы Al_2O_3 типа

O═Al—O—Al═O

Al—O—Al (с двумя мостиковыми атомами O)

Согласно этим графическим формулам оксид алюминия Al_2O_3 должен быть соединением молекулярным, т. е. легкоплавким, не отличающимся твердостью, химически активным. Это резко противоречит фактам. Оксид алюминия нерастворим в воде, химически инертен, тугоплавок (температура плавления 2050 °C), обладает высокой твердостью (корунд по твердости уступает лишь алмазу). Подобные

свойства объясняются тем, что Al_2O_3 имеет координационную кристаллическую решетку (см. рис. 55): в ней каждый атом Al непосредственно связан с шестью атомами O, которые в свою очередь окружены четырьмя атомами Al:

Отметим, что оксид алюминия при нагревании испаряется с разложением преимущественно на атомарные алюминий и кислород. Кроме того, в парах содержится небольшое количество молекул AlO, Al_2O, Al_2O_2. Молекулы же Al_2O_3 не обнаружены. Что толку, если учащийся научится составлять графическую формулу несуществующей молекулы оксида алюминия, но не сможет объяснить его тугоплавкость, химическую инертность, исключительную твердость, обнаруживать при наличии примесей свойства лазера.

Абсолютно бессмысленны графические формулы солей (средних, основных и кислых), так как соли имеют кристаллическую структуру, в которой молекул нет.

В учебном процессе структурные формулы следует составлять в том случае, когда они отражают реальное строение и свойства вещества.

1. Кристаллы солей KHF_2, $NaHF_2$, NH_4HF_2 состоят из соответственно катионов K^+, Na^+, NH_4^+ и анионов HF_2^-. Объясните химическую связь в ионе HF_2^-. Можно ли считать, что в этом ионе водород двухвалентен?

2. Нитрат меди (II) $Cu(NO_3)_2$ — соль, т. е. кристаллическое вещество. Ион Cu^{2+} окружен шестью ионами NO_3^-. В газовой фазе обнаружены молекулы $Cu(NO_3)_2$, строение которых передает следующая схема:

(Линии показывают порядок взаимного расположения атомов.)

Отражает ли значение стехиометрической валентности меди структуру соединения? Можно ли по координационному числу атома судить о его валентности?

3. В водном растворе существуют ионы $Al(H_2O)_6^{3+}$. Можно ли считать, что в этом ионе алюминий шестивалентен?

4. Для углерода известны соединения, в которых его атом имеет координационные числа 5 и 6, например в ионе CH_5^+ и молекуле $CRu_6(CO)_{17}$. Возможно ли объяснение строения подобных соединений с позиции локализованных двухцентровых двухэлектронных связей и рассматривать углерод пяти- и шестивалентным соответственно?

5. Какова валентность элементов в соединениях NO, CO, BF, O_2, B_2, C_2? В обоснование ответа приведите электронные конфигурации (распределение электронов по орбиталям) этих молекул. Можно ли считать в этих соединениях кислород двухвалентным, фтор одновалентным, бор и углерод нульвалентными?

6. Объясните образование химической связи в молекуле XeF_2. Имеет ли смысл говорить, что ксенон двухвалентен в XeF_2, восьмивалентен в XeO_4 и шестивалентен в XeF_6?

КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО

Координационное число — число близлежащих к данному атому (иону) соседних атомов (ионов) в кристалле. (Химический энциклопедический словарь.— М.: Советская энциклопедия, 1983.— С. 276.)

Рассмотрим пример. Формулой $AlCl_3$ обозначают кристаллический хлорид алюминия, его молекулу в газовой фазе, его раствор в воде или других растворителях. Строение же $AlCl_3$ в этих условиях весьма различно и отнюдь не следует, что алюминий, атомы которого имеют три валентных электрона, образует три двухцентровые двухэлектронные связи:

Растворение в воде

$[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$

Кристаллизация

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$

Растворение в эфире

$Cl_3Al—O(C_2H_5)_2$

Возгонка

Al_2Cl_6

Нагревание выше 700°C

$AlCl_3$

В приведенных соединениях координационные числа алюминия равны 6, 4 и 3. Для алюминия наиболее характерны координационные числа 6 и 4.

Кристаллический хлорид алюминия $AlCl_3$ имеет слоистое строение (см. с. 91). Каждый атом Al окружен шестью атомами Cl, а каждый атом Cl окружен двумя атомами Al, т. е. координационное число Al равно 6, а Cl равно 2. Следовательно, на 2 моль атомов Al приходится 6 моль атомов Cl, поэтому состав соединения Al_2Cl_6, или $AlCl_3$.

В газовой фазе хлорид алюминия существует в виде молекул Al_2Cl_6. В них координационное число Al равно 4; из шести атомов хлора два атома играют роль мостиковых. Только при температурах выше 700 °C хлорид алюминия существует в виде молекул $AlCl_3$.

В водном растворе $AlCl_3$ находится в виде аквакомплексов $[Al(OH_2)_6]^{3+}$, а при кристаллизации из раствора выделяется в виде кристаллогидрата $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, состоящего из ионов $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ и Cl^-.

Влияние характера взаимной координации атомов (ионов) на структуру веществ подробно рассматривается при обсуждении кристаллического состояния веществ в следующей главе.

1. Каков состав оксида алюминия, если координационое число атома алюминия равио 6, а кислорода — 4? Дайте обосиованный ответ.

2. Координациоиное чнсло атома меди в малахите равио 6. Позволяет лн объяснить строеине и свойства малахита графнческая формула основной солн?

3. Каков состав оксида кремния, если атомы кремния имеют координационое число 4, а атомы кислорода — 2?

4. Каков состав кристаллического соедииения, образованиого атомамн A и B, если координациоиные чнсла: а) атомов A и B равиы; б) атома A в два раза больше атома B; в) атома A в три раза больше атома B?

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Степень окислеиия соответствует заряду, который приобрел бы атом, если бы все электроиные пары его хнмических связей сместились в сторону более электроотрицательных атомов. (Химнческий энциклопедический словарь.— М.: Советская энциклопедия, 1983, с. 91.)

Степень окисления не определяет реальный заряд атомов в соединении. Она может принимать значения от —4 до +8, в то время как положительные заряды на атомах в соединениях не превышают 2+, а отрицательные — 1—.

Современные методы исследования позволяют установить эффективный заряд δ иа атомах в соедииениях (табл. 12, рис. 48, 49). Значения δ, определяемые разными методами, существенно различаются. Но их использоваиие позволяет судить о характере закономерностей в ряду одиотипных соединений.

На рисунке 48 показаиа завнсимость эиергин 1*s*-электронов атома азота от эффективного заряда атома азота в соедииении. Этн данные говорят о том, что при степени окисления азота +5 в $NaNO_3$ атом азота имеет эффективный заряд всего 0,4+. Согласно же рисунку 49 прн степени окисления железа 0 и +2 в сое-

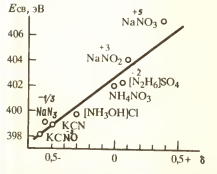


Рис. 48. Зависнмость энергии связи 1*s*-электрона с ядром от эффективиого заряда атома азота

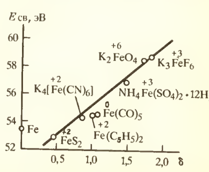


Рис. 49. Зависимость энергии связи 3*p*-электроиа с ядром от эффективиого заряда атома железа

динениях $Fe(CO)_5$ и $Fe(C_5H_5)_2$ эффективный заряд на атоме железа в этих соединениях близок к $1+$. А эффективные заряды на атомах железа (III) в K_3FeF_6 и железа (VI) в K_2FeO_4 близки.

Имеющиеся данные о значениях эффективных зарядов свидетельствуют о том, что экспериментально не подтверждается существование в соединениях ионов типа O^{2-}, N^{3-}, C^{4-}, предсказываемых ионной теорией. Не подтверждается также существование чисто ионных соединений.

Согласно приведенному выше определению значение положительной степени окисления элемента соответствует числу оттянутых от атома связывающих электронных пар, а значение отрицательной степени окисления — числу притянутых электронных пар. Например, в молекулах аммиака H_3N и трифторида азота NF_3 азот трехвалентен — образует три связи. В соответствии с различием в электроотрицательностях азота (3,0), водорода (2,1) и фтора (4,0) азоту в H_3N приписывается отрицательная степень окисления -3, а в NF_3 — положительная степень окисления $+3$.

Однако в большинстве случаев между значением степени окисления и валентностью элемента (число двухцентровых электронных связей) прямой связи нет. Например, на основании стехиометрического состава считается, что в $BeCl_2$ атом бериллия проявляет степень окисления $+2$, а хлор -1. Но молекула $BeCl_2$ в обычных условиях полимерна и атом Be имеет четыре, а атом Cl — две связи:

```
 \      Cl      Cl      Cl  /
  \    /  \    /  \    /  \/
   Be      Be      Be
  /  \    /  \    /  \
 /    Cl      Cl      Cl  \
```

Согласно другой точке зрения *под степенью окисления понимают положительное или отрицательное число, которое приписывают элементу в соединении*. Степень окисления имеет физический смысл лишь для двухэлементных чисто ионных соединений, в которых значения заряда иона и степени окисления элемента совпадают.

Таблица 12. **Эффективные заряды δ-атомов некоторых соединений**

Вещество	Атом и его степень окисления	Эффективный заряд δ	Вещество	Атом и его степень окисления	Эффективный заряд δ
HCl	H (I)	0,18+	$CrCl_2$	Cr (II)	1,9+
NaF	Na (I)	0,98+	$CrCl_3$	Cr (III)	1,2+
NaCl	Na (I)	0,92+	$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	Cr (III)	1,2+
NaBr	Na (I)	0,83+	K_2CrO_4	Cr (VI)	0,2+
NaI	Na (I)	0,75+	$K_2Cr_2O_7$	Cr (VI)	0,1+
$MgCl_2$	Mg (II)	1,50+	$KMnO_4$	Mn (VII)	0,3+
$MgBr_2$	Mg (II)	1,38+	$CaSO_4$	S (VI)	0,4+
MgO	Mg (II)	1,01+	$KClO_3$	Cl (V)	0,7+
MgS	Mg (II)	1,05+	$K_3[Fe(CN)_6]$	Fe (III)	1,0+
SiO_2	Si (IV)	1,97+	OsO_2	Os (IV)	0,8+
SiS_2	Si (IV)	1,69+	$K_2[OsO_4]$	Os (VI)	0,8+
$Co(NO_3)_2$	Co (II)	1,20+	$K[OsO_3N]$	Os (VIII)	1,0+

При пользовании степенями окисления полезно придерживаться следующих правил:

1) сумма степеней окисления атомов в любой частице равна ее электрическому заряду. Следовательно, степень окисления элемента в его простом веществе равна нулю;

2) в соединениях фтор всегда проявляет степень окисления -1;

3) степень окисления кислорода в соединениях обычно равна -2 (кроме $\overset{+2}{O}F_2$, $H_2\overset{-1}{O_2}$ и др.);

4) степень окисления водорода чаще $+1$ и реже -1 ($K\overset{-1}{H}$, $Ca\overset{-1}{H_2}$);

5) максимальная положительная степень окисления элемента обычно численно совпадает с номером его группы в периодической системе. Максимальная отрицательная степень окисления элемента равна максимальной положительной степени окисления минус восемь.

Исключение составляют фтор, кислород, гелий, неон, аргон, а также элементы подгрупп кобальта и никеля: их высшая степень окисления выражается числом, значение которого ниже, чем номер группы, к которой они относятся. У элементов подгруппы меди, наоборот, высшая степень окисления больше единицы, хотя они относятся к I группе ($K_3[\overset{+3}{Cu}F_6]$, $\overset{+7}{Au}F_7$).

Если бы каждый из известных более 100 химических элементов образовывал двухэлементное соединение с любым другим элементом, то получилось бы пять тысяч соединений. На самом деле не все элементы образуют соединения друг с другом. Но зато многие элементы образуют с данным элементом более одного двухэлементного соединения. Вот некоторые примеры:

MnO	Mn_3O_4	Mn_5O_8	Mn_2O_3	MnO_2	Mn_2O_7	
Cs_2O	Cs_2O_2	CsO_2	CsO_3			
H_2S	H_2S_2	H_2S_3	H_2S_4	H_2S_6	H_2S_7	H_2S_8
YB_2	YB_4	YB_6	YB_{12}	YB_{66}		

Количество двухэлементных соединений весьма значительно. Но существует еще огромное разнообразие соединений, образованных сочетанием более двух элементов, например:

$KClO$,	$KClO_2$,	$KClO_3$,	$KClO_4$,	$KClO_3F_2$,	$KClO_2F_4$,
K_2SO_4,	$K_2S_2O_7$,	$K_2S_2O_{10}$,	$K_2S_3O_6$,	$K_2S_4O_6$,	$K_2S_6O_6$,
K_2SO_5,	$K_2S_2O_8$,	$K_2S_2O_3$,	KSO_3F,	KSO_3NH_2,	KSO_3Cl

Состав далеко не каждого соединения можно охарактеризовать целочисленными степенями окисления образующих их элементов. Одна из причин заключается в том, что соединение может содержать данный элемент в разных степенях окисления. Так, Mn_3O_4 образован Mn (II) и Mn (III), т. е. $\overset{+2}{Mn}\overset{+3}{Mn_2}O_4$.

В соединениях ряда $H_2S - H_2S_8$ имеется группировка атомов серы в виде цепей той или иной длины:

$$\diagdown S \diagup S \diagdown S \diagup S \cdots S \diagdown S \diagup S \diagdown$$

Поэтому говорить о степенях окисления серы имеет смысл лишь в двух первых соединениях ряда: $H_2\overset{-2}{S}$ и $H_2\overset{-1}{S_2}$.

С помощью привычных степеней окисления элементов нельзя оценить состав подавляющего большинства интерметаллических (межметаллических) соединений: Cu_3Au, Ni_3Fe, Fe_3Al, Al_3Ti, Mg_3Co, Ni_3Ti, $MgCu_2$, $MgZn_2$.

Применение понятия «степень окисления элемента», как и численное выражение валентности, возможно лишь в известных пределах и нельзя придавать этому понятию однозначный физический смысл.

1. Как изменяется степень окисления элементов в ряду: NH_3—PH_3—
—AsH_3—SbH_3—BiH_3?

2. Оцените степени окисления рутения в следующих соединениях: $Ru(CO)_4^{2-}$, $Ru(CO)_5$, $[Ru(CN)_6]^{4-}$, $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$, $[RuCl_6]^{2-}$, RuF_5, K_2RuO_4, $KRuO_4$, RuO_4.

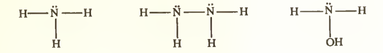
3. Каковы степени окисления железа в следующих соединениях: $FeCl_2$, $Fe(CO)_5$, $K_2[Fe_4(CO)_{13}]$, $[Fe(CO)_2(NO)_2]$, $Na_2Fe(CO)_4$, K_2FeO_4, $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_2[Fe(CN)_5NO]$, $K[Fe_2(CN)_6]$, $Fe(C_5H_5)_2$, $K[FeBr_4]$, $Fe_2(CO)_9$, $Fe_{0,95}O$, $FeCr_2O_4$, Fe_3O_4, K_3FeF_6, Fe_3C, Fe_3Al, $FeAl_2O_4$, FeS_2, Fe_2N, Fe_4N, Ni_3Fe, Fe_3Al, Fe_3S_4, FeP_4, $FeSi$, FeV, Fe_7W_6?

4. Какие трудности возникают при выполнении предыдущего упражнения? Чем они объясняются? Можно ли оценить значение степени окисления по характеру «оттягивания связывающих электронных пар»? Сравните имеющиеся определения степени окисления и отметьте, какое из них позволяет охватить наибольший объем фактического материала. Каковы границы применения понятия «степень окисления»?

5. Сравните значения валентности, степени окисления и координационного числа центрального атома следующих соединений: N_2, BF_4^-, NH_4^+, BH_4^-, CO_2, SO_4^{2-} SO_3^{2-}

6. Какова степень окисления кислорода в следующих соединениях: H_2O_2, KO_2, O_2F, NO_3F, O_2F_2?

7. Определите валентность и степень окисления азота в следующих соединениях:



H—N̈═N≡N̈

8. Приведите формулы тетраэдрических оксоанионов $ЭO_4^{n-}$ хлора (VII), серы (VI), фосфора (V), кремния (IV), марганца (VII), марганца (VI), марганца (IV), хрома (VI), железа (VI).

9. Эффективные заряды на атомах водорода в его соединениях с элементами 3-го периода имеют следующие значения:

NaH	MgH_2	AlH_3	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
0,50—	0,18—	0,12—	0,05—	0,01+	0,05+	0,16+

Какие из соединений относятся к производным водорода со степенью окисления +1 и —1? Приведите их химические названия.

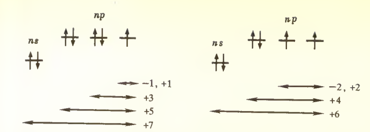
10. Приведены значения эффективных зарядов на атомах кислорода в оксидах элементов 3-го периода:

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
0,81—	0,42—	0,31—	0,23—	0,13—	0,06—	0,02—

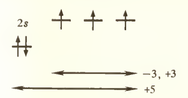
Как сказывается изменение степени окисления элемента и эффективного заряда на атоме кислорода в оксидах на характер их кислотно-основных свойств?

11. Какие степени окисления проявляют *p*-элементы?

Решение. О степенях окисления *p*-элементов в простых случаях можно судить по числу вовлекаемых в образование химической связи электронов. Так, по числу электронов *p*-элементы VII группы (кроме фтора) могут проявлять нечетные степени окисления —1, +1, +3, +5, +7, а *p*-элементы VI группы (кроме кислорода) проявляют четные степени окисления −2, +2, +4, +6:



Однако такой подход не охватывает многообразия типов соединений и проявляемых *p*-элементами степеней окисления. Проиллюстрируем это на примере химии азота. За счет участия в образовании связей трех и пяти электронов степени окисления азота равны -3, $+3$ и $+5$:



и этим степеням окисления отвечают следующие соединения: $\overset{-3}{N}H_3$, $\overset{+3}{N}F_3$, $H\overset{+5}{N}O_3$, $\overset{+5}{N_2}O_5$.

В случае присутствия в соединениях гомоядерной связи N—N рассуждения несколько осложняются. Рассмотрим водородные соединения азота. Если атом азота на связь использует один электрон, то образуется радикал NH с двумя неспаренными электронами. Поэтому два радикала объединяются в молекулу диимида N_2H_2:

$$H\ddot{N}\cdot + \cdot\ddot{N}H \rightarrow HN{=}NH$$

При взаимодействии атома азота с двумя атомами водорода образуется радикал NH_2 с одним неспаренным электроном, за счет которого два радикала NH_2 объединяются в молекулу гидразина:

$$H_2N\cdot + \cdot NH_2 \rightarrow H_2N{-}NH_2$$

И наконец, при участии в связи с атомами водорода трех электронов атома азота образуется молекула аммиака NH_3. Во всех трех молекулах

H—N=N—H H₂N—NH₂ (структурные формулы) NH₃

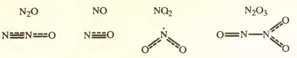
азот трехвалентен, но степень окисления его равна -1, -2, -3 соответственно.

Аналогичными рассуждениями можно показать, что в молекулах фторидов азота

NF_3 N_2F_4 N_2F_2

азот имеет степени окисления $+3$, $+2$, $+1$.

А как объяснить степени окисления азота в молекулах



В молекулах NO и NO_2 в образовании связи принимает участие нечетное число электронов, что не отвечает степени окисления азота +2 и +4. В молекулах N_2O и N_2O_3 атомы азота неравноценны. Так, в N_2O порядок одной из связей составляет 2,5, а другой — 1,5. Таким образом, все это говорит об ограниченности представления о том, что степень окисления соответствует числу вовлекаемых в химическую связь электронов.

V. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВ

Природа говорит языком математики. Буквы этого языка — круги, треугольники и иные математические фигуры.

Галилео Галилей

Кристаллы. Основные структурные типы кристаллических веществ. Типы химической связи в кристаллах. Зонная теория кристаллов. Дефекты в кристаллах. Нестехиометрические соединения. Полупроводники. Твердые растворы.

В обычных условиях атомы, ионы и молекулы не существуют индивидуально. Они представляют только части более высокой организации вещества, его агрегатного состояния — газового, жидкого, твердого. Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое не приводит к изменению стехиометрического состава, но сопровождается бо́льшим или ме́ньшим изменением его структуры.

Газовое состояние характеризуется полной неупорядоченностью расположения молекул относительно друг друга. Жидкость характеризуется ближним порядком, а кристаллическое состояние — дальним порядком расположения частиц.

КРИСТАЛЛЫ

По степени распространенности среди твердых веществ основным является кристаллическое состояние. В природе часто встречаются крупные кристаллы минералов. Кристаллы образуются при кристаллизации веществ из растворов. Можно получить весьма крупные кристаллы квасцов ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $(NH_4)Cr(SO_4)_2 \times 12H_2O$ и др.), медного купороса ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), хромпика ($K_2Cr_2O_7$). Кристаллы образуются также при кристаллизации вещества из газовой фазы. (Можно наблюдать в запаянном стеклянном сосуде исчезновение кристаллов иода при нагревании и его кристаллизацию при охлаждении.)

Обычно кристаллические вещества представляют собой поликристаллические образования — сростки по-разному ориентированных мелких кристаллов неправильной формы.

Совершенные кристаллы имеют правильную форму. Это обстоятельство привело ученых к выводу, что частицы, образующие вещество, в кристалле расположены закономерно. Еще И. Ньютон писал (1675 г.): «Нельзя ли предположить, что при образовании кристалла частицы... установились в строй и ряды, застывая в правильных фигурах».

Сегодня ясно, что симметрия внешней формы отражает симметрию внутренней структуры кристалла, т. е. пространственную периодическую повторяемость расположения частиц в узлах пространственной решетки того или иного вида.

В соответствии с природой составляющих структурных частиц кристаллические решетки могут быть *ионными, атомными* (ковалентными или металлическими) и *молекулярными*. Подавляющее большинство (около 90%) неорганических соединений в обычных условиях являются кристаллическими веществами с *ионной, атомно-ковалентной* или *атомно-металлической* решеткой. Неорганические вещества с молекулярной решеткой весьма редки.

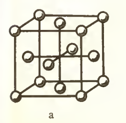
По характеру межатомных (межионных) расстояний в кристаллах различают *островные, цепные, слоистые* и *координационные структуры*.

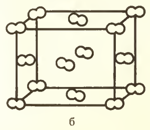
ОСТРОВНЫЕ, ЦЕПНЫЕ, СЛОИСТЫЕ СТРУКТУРЫ

В островных, цепных и слоистых решетках можно выделить группы атомов, которые образуют соответственно изолированные островки, бесконечные цепи и слои (сетки). Роль островков, цепей и слоев могут играть молекулы или комплексные ионы.

К островным относятся молекулярные (рис. 50), а также ионные решетки, составленные из сложных ионов (рис. 51). Последние играют роль самостоятельных структурных единиц и занимают соответствующие узлы кристаллической решетки. Так, в кристаллах $K_2[SiF_6]$ и $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ роль островков играют октаэдрические комплексные ионы SiF_6^{2-} и $Ni(NH_3)_6^{2+}$ (рис. 51).

Рассмотрим некоторые типы цепей и сеток (слоев), из которых образованы химические соединения. Допустим, для атома A характерно координационное число 6 и при его сочетании с атомами B образуется октаэдрическая группировка AB_6. Если подобные октаэдрические структурные единицы друг с другом не связаны,


а


б

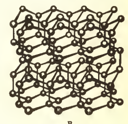

в

Рис. 50. Молекулярные кристаллические решетки: аргона *(а)*; иода *(б)*; льда *(в)*

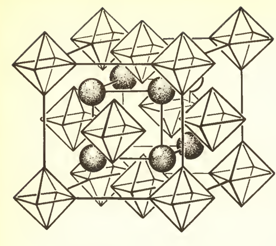


Рис. 51. Кристаллическая решетка солей типа $Na_2[SiF_6]$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$:
октаэдры — комплексные ионы; кружки — ионы Na^+, Cl^-

то возникает островная структура. Островную структуру имеют кристаллы, образованные, например, молекулами октаэдрической формы: SF_6, TeF_6.

Если же октаэдрические структурные единицы объединяются друг с другом, то в зависимости от способа их объединения возможны следующие случаи:

1. Октаэдрическая структурная единица AB_6 объединяется с соседней через одну вершину, образуя бесконечную цепь стехиометрического состава AB_5:

```
      B             B
      | /B          | /B
   ---A---B---------A---B---
    /|            /|
   B  B          B  B
```

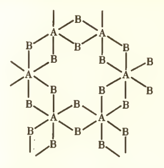
2. Соседние октаэдры AB_6 объединяются двумя вершинами (ребром), образуя бесконечную цепь стехиометрического состава AB_4:

```
    B         B         B
    |   B     |   B     |   B
  \ | /   \   | /   \   | /   \
    A         A         A
  / | \   /   | \   /   | \   /
    |   B     |   B     |   B
    B         B         B
```

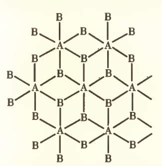
3. Октаэдрические структурные единицы AB_6 объединяются с четырьмя соседними через вершины в плоскую двухмерную сетку (слой) стехиометрического состава AB_4:

```
               B  B /       B  B /
               | /          | /
            ---A---B--------A---B
          B  / |  B       / |
          | B  B  |     B   B
          |/      |   /
       ---A---B---A---B---
         /|      /|
        B B     B B
```

4. Октаэдрические структурные единицы AB_6 объединяются с тремя соседними ребрами, образуя слой стехиометрического состава AB_3:



5. Октаэдры AB_6 объединяются ребрами с шестью соседними, образуя слой стехиометрического состава AB_2:



6. Октаэдрические структурные единицы AB_6 объединяются с шестью соседними за счет всех своих вершин (т. е. в трех измерениях); образуется координационная решетка состава AB_3 (см. рис. 54).

Аналогично можно показать образование цепей, слоев и координационных структур при объединении друг с другом тетраэдрических структурных единиц AB_4 (см. табл. 28).

КООРДИНАЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ

Координационными называются решетки, в которых каждый атом (ион) окружен определенным числом соседей, находящихся на равных расстояниях и удерживаемых одинаковым типом химической связи (ионной, ковалентной, металлической).

Некоторые наиболее простые и часто встречающиеся структурные типы координационных кристаллов соединений приведены на рисунках 52—54.

В кристаллах веществ стехиометрического состава AB координационные числа атомов (ионов) A и B равны. При этом наиболее часто встречаются следующие типы координации атомов (ионов):

октаэдро-октаэдрическая координация — структурный тип NaCl (рис. 52, *а*), кубо-кубическая координация — структурный тип CsCl (рис. 52, *б*), тетраэдро-тетраэдрическая координация — структурный тип ZnS (рис. 52, *в*).

Для веществ стехиометрического состава AB_2 координационные числа атомов (ионов) относятся как 2:1. Для этого случая наблюдаются кубо-тетраэдрическая координация — структурный тип CaF_2 (рис. 53, *а*), октаэдро-треугольная координация — структурный тип TiO_2 (рис. 53, *б*), тетраэдро-линейная (угловая) координация — структурный тип SiO_2 (рис. 53, *в*).

Координационная решетка соединений состава AB_3 отвечает соотношению координационных чисел А и В как 3:1. Структура этих соединений чаще всего отвечает структурному типу ReO_3 (рис. 54, *а*).

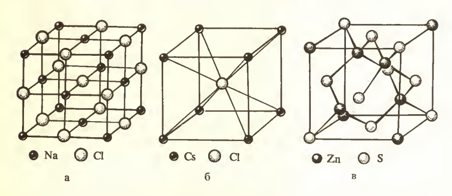


Рис. 52. Координационные кристаллические решетки соединений состава АВ структурных типов:
NaCl *(а)*, CsCl *(б)*, ZnS — сфалерит *(в)*

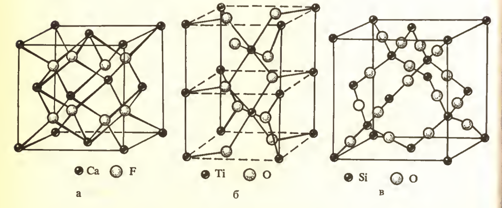


Рис. 53. Координационные кристаллические решетки соединений состава AB_2 структурных типов:
CaF_2 — флюорит *(а)*; TiO_2 — рутил *(б)*; SiO_2 — кристобалит *(в)*

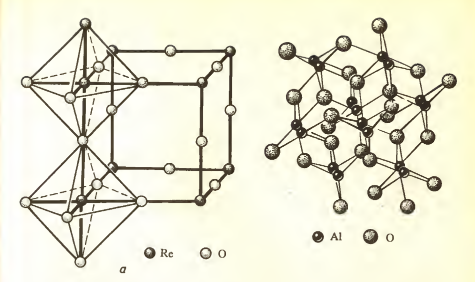


Рис. 54. Координационные кристаллические решетки соединений состава: AB_3 *(а)* — структурный тип ReO_3 и состава A_2B_3 *(б)* — структурный тип α-Al_2O_3 (корунд)

В координационных кристаллах соединений состава A_2B_3 координационные числа атомов (ионов) относятся как 6:4, что отвечает октаэдро-тетраэдрической координации. Строение подобных соединений относится к структурному типу α-Al_2O_3 (рис. 54, *б*).

1. В кристалле фторида кальция координационное число иона Ca^{2+} равно 8. Каково координационное число иона F^-?

2. Кристаллы KCl относятся к структурному типу NaCl. По рисунку 52 определите координационное число ионов K^+ и Cl^- и обоснуйте формулу хлорида калия.

3. Кристаллы оксида магния относятся к структурному типу NaCl. Каковы координационные числа Mg^{+2} и O^{-2} и как это сказывается на составе оксида магния?

4. В оксиде цинка атомы цинка тетраэдрически окружают атомы кислорода, которые в свою очередь тетраэдрически окружают атомы цинка. К какому структурному типу относятся кристаллы оксида цинка и каков их состав?

5. Установите состав оксида кремния, если известно, что в его кристалле каждый атом Si тетраэдрически окружен атомами кислорода, а атом кислорода линейно окружают два атома кремния.

6. Обоснуйте состав оксида алюминия (III), если известно, что координационные числа Al^{+3} и O^{-2} соответственно равны 6 и 4.

7. Обоснуйте состав оксидов железа (III), хрома (III), строение которых аналогично строению кристаллов Al_2O_3.

8. Минерал гидраргиллит $Al(OH)_3$ имеет слоистую структуру (рис. 55). Каково строение слоя кристалла, если координационное число Al равно 6?

Решение. В гидроксиде алюминия $Al(OH)_3$ на каждый атом Al приходятся три OH-группы. Поскольку координационное число Al равно 6, координационное число OH-группы равно 2. Следовательно, октаэдрические структурные единицы $Al(OH)_6$ связаны друг с другом посредством двух

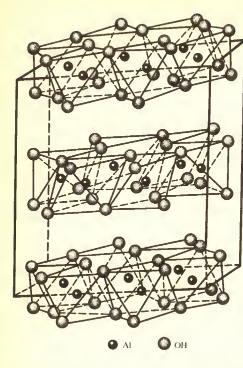
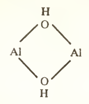


Рис. 55. Слоистая кристаллическая решетка гидраргиллита $Al(OH)_3$

вершин (общими ребрами октаэдров), т. е. посредством мостиков типа



(Структура слоя AB_3 приведена на рисунке 56, *а*.)

9. Кристаллы $Fe(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ имеют слоистое строение. Характер координации атомов Fe, Mg и OH-группы в слое показан на рисунке 56, б. Исходя из координационных чисел атомов Fe, Mg и OH-группы обоснуйте состав рассматриваемых гидроксидов.

10. Какова структура карбида кремния SiC, если координационное число атомов кремния и углерода равно 4 (sp^3-гибридизация орбиталей)?

11. Кремнезем SiO_2 (кварц, кремень) и карборунд SiC используют в качестве абразивных материалов для механической обработки металлов и сплавов, горных пород, стекла, драгоценных камней и др. Как вы думаете, который из этих абразивов

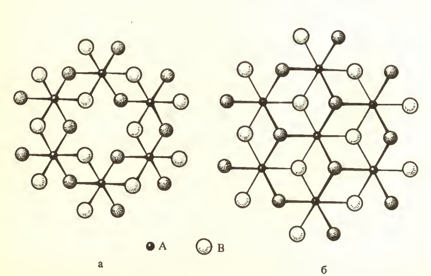


Рис. 56. Структура слоя, образованного октаэдрическими структурными единицами AB_6, соединений типа AB_3 *(а)* и AB_2 *(б)*

обладает большей твердостью и является более эффективным абразивным материалом?

12. Чем отличается кристаллическое состояние от аморфного? В обоснование ответа сравните строение аморфного (рис. 57) и кристаллического кремнезема (см. рис. 53, *в*).

13. Каково строение основного сульфата алюминия $AlOHSO_4$?

Решение. Основные соли представляют собой соединения, по структуре промежуточные между средней солью и гидроксидом. Координационное число алюминия (III) равно 6. В гидроксиде $Al(OH)_3$ (см. упр. 8) каждый атом Al окружен шестью OH-группами, а каждая OH-группа связана с двумя атомами Al. Этот структурный элемент проявляется и в основной соли, которая на самом деле представляет собой соединение состава $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]SO_4 \cdot 2H_2O$ и состоит из ионов $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{2+}$ и SO_4^{2-}. Таким образом, так называемая графическая формула $AlOHSO_4$ никак не отражает ни состав, ни строение этого соединения, а следовательно, не отражает и его свойства. Графические формулы солей лишены всякого смысла.

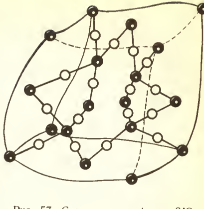


Рис. 57. Строение аморфного SiO_2

14. Сравнительно недавно научились получать в стеклообразном состоянии металлы. Для этого металл расплавляют и затем за очень короткое время охлаждают. Почему при быстром охлаждении жидкий металл превращается в стеклообразный металл? Почему металлостекла отличаются высокой твердостью, износоустойчивостью и коррозионной стойкостью?

ПОЛИМОРФИЗМ

Полиморфизм — это способность веществ существовать в виде двух или нескольких кристаллических структур. Примером полиморфизма являются аллотропные формы углерода: алмаз, графит и карбин. Графит имеет слоистую, карбин — цепную, а алмаз — координационную решетку. Разные кристаллические структурные формы вещества называют *полиморфными модификациями.*

Полиморфные модификации часто отличаются и типом химической связи. Так, в алмазе и в цепочке карбина связи ковалентные, в графите внутри слоя — ковалентно-металлические, а между слоями — межмолекулярные.

Полиморфные модификации различаются (иногда очень резко) по своим физическим свойствам — плотности, твердости и пластичности, электрической проводимости и пр. Так, графит черного цвета, непрозрачен, проводит электрический ток; алмаз — прозрачен, электрический ток практически не проводит; карбин — полупроводник. Графит — мягкое вещество, а алмаз — самое твердое из всех известных природных веществ; плотность графита (2,22 г/см^3) меньше, чем у алмаза (3,51 г/см^3). Полиморфные модификации отличаются, иногда очень заметно, и по химической активности.

Полиморфные модификации обозначают греческими буквами. Модификацию, устойчивую при комнатной или при более низких температурах, обозначают буквой α. Модификации, существующие

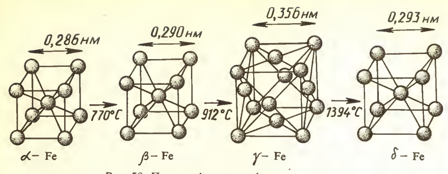


Рис. 58. Полиморфные модификации железа

при более высоких температурах, обозначают буквами β, γ, δ...

На рисунке 58 приведены полиморфные модификации железа и условия их превращения. В обычных условиях устойчиво α-железо, имеющее объемно-центрированную кристаллическую решетку. При нагревании возникают другие модификации, в частности γ-модификация железа. Она имеет структуру гранецентрированного куба.

Переход вещества из низкотемпературной формы в высокотемпературную сопровождается поглощением теплоты, а при обратном процессе — выделением теплоты. Подобные тепловые эффекты называют *теплотой полиморфного превращения*.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КРИСТАЛЛАХ

• ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Химическая связь между атомами разных элементов всегда полярна. Можно считать, что она содержит ионную и ковалентную составляющие. При значительном вкладе одной из них можно говорить об ионном или ковалентном кристалле и рассматривать его строение с позиций либо ионной, либо ковалентной модели.

В основу ионной модели соединения положено электростатическое взаимодействие ионов. Ионы можно представить как заряженные шары, силовые поля которых равномерно распределяются во всех направлениях в пространстве. Поэтому каждый ион может притягивать к себе ионы противоположного знака в любом направлении. Иначе говоря, ионная связь в отличие от ковалентной характеризуется *ненаправленностью.*

Взаимодействие друг с другом двух ионов с противоположным зарядом не может привести к взаимной компенсации их силовых полей (рис. 59). Поэтому у них сохраняется способность притягивать ионы противоположного знака и по другим направлениям. Следовательно, в отличие от ковалентной ионная связь опять же характеризуется *ненасыщаемостью.* Вследствие ненаправленности и ненасыщаемости ионной связи энергетически наиболее выгодно, когда каждый ион окружен максимальным числом ионов противоположного знака, т. е. когда достигается плотнейшая упаковка ионов.

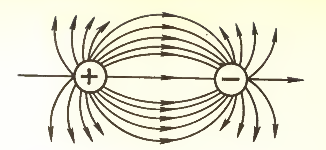


Рис. 59. Распределение электрических силовых полей двух разноименно заряженных ионов

Однако из-за отталкивания одноименно заряженных ионов друг от друга устойчивость системы достигается лишь при определенной взаимной координации ионов. Последняя зависит от заряда и размеров ионов. Так, для кристаллов состава АВ при отношении ионных радиусов катиона и аниона в пределах 0,41—1,37 имеет место *октаэдрическая* координация ионов, при соотношении 0,73—1,37 — *кубическая* координация, при соотношении 0,22—0,41 — *тетраэдрическая*. Например, для ионных радиусов Na^+ ($r_{Na}=0{,}098$ нм) и Cl^- ($r_{Cl^-}=0{,}181$ нм) отношение равно 0,54. Это отвечает октаэдрической взаимной координации ионов (рис. 60, *а*) в кристаллической решетке NaCl (см. рис. 52, *а*). Соотношение радиусов ионов Cs^+ ($r_{Cs^+}=0{,}165$ нм) и Cl^- ($r_{Cl^-}=0{,}191$ нм) равно 0,91. Поэтому при их взаимодействии возникает кубическая координация (рис. 60, *б*) и кубическая объемно-центрированная решетка CsCl (см. рис. 52, *б*).

Таким образом, ионные соединения — кристаллические вещества; они характеризуются высокой температурой плавления, весьма высокой твердостью, хрупкостью, способностью раскалываться.

Отметим, что прямых доказательств существования ионов в соединениях нет. О размерах ионов можно судить по контурным диаграммам распределения электронной плотности в кристалле. Как видно из рисунка 61, характер расположения кривых равной электронной плотности (заряд электрона на единицу объема) сви-

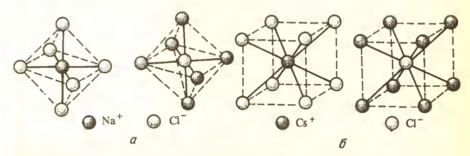


Рис. 60. Взаимная координация ионов Na^+ и Cl^- в кристалле NaCl (*а*) и ионов Cs^+ и Cl^- в кристалле CsCl (*б*)

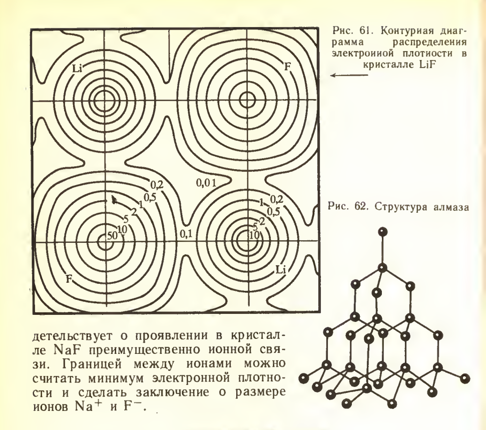


Рис. 61. Контурная диаграмма распределения электронной плотности в кристалле LiF

Рис. 62. Структура алмаза

детельствует о проявлении в кристалле NaF преимущественно ионной связи. Границей между ионами можно считать минимум электронной плотности и сделать заключение о размере ионов Na^+ и F^-.

КОВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

В относительно простых случаях структуру ковалентных кристаллов можно объяснить и предсказать в рамках метода валентных связей. Так, структура алмаза (рис. 62) определяется тетраэдрическим расположением связей за счет перекрывания sp^3-гибридных орбиталей атомов углерода.

Для промежуточных случаев, когда в заметной степени проявляется и ионная, и ковалентная составляющие связи, обсуждение строения кристалла можно начинать либо с постулирования ионной, либо ковалентной связи, а затем провести уточнение с учетом примеси другого типа связи.

Рассмотрим строение кристалла сульфида цинка ZnS (см. рис. 52, *в*). Строение кристалла можно объяснить донорно-акцепторным взаимодействием ионов Zn^{2+} и S^{2-}:

Zn^{2+} — — — — $\qquad$ S^{2-} ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓

*sp*³-орбитали $\qquad$ *sp*³-орбитали

Ион S^{2-} за счет электронов sp^3-гибридных орбиталей является донором, а ион Zn^{2+} за счет свободных sp^3-гибридных орбиталей является акцептором электронных пар. Поэтому в кристалле ZnS

атомы Zn находятся в тетраэдрическом окружении атомов S, и наоборот:

S — Zn (S, S, S)　　　Zn — S (Zn, Zn, Zn)

Таким образом, для объяснения строения кристаллов можно применить представления о комплексообразовании (см. с. 65). Кристалл можно рассматривать как комплекс, в котором комплексообразователь-катион окружен лигандами-анионами, а комплексообразователь-анион окружен лигандами-катионами.

Структуру кристалла ZnS можно объяснить с позиций ионной модели. Соотношение радиусов ионов Zn^{2+} (0,074 нм) и S^{2-} (0,182 нм) равно 0,40, что свидетельствует о тетраэдрической координации ионов относительно друг друга.

Эффективные заряды на атомах в кристаллах ZnS составляют примерно $\pm 0{,}5$ заряда электрона. Используя модель ковалентного кристалла, можно объяснить смещение электронной плотности к более электроотрицательному элементу. В рамках же ионной модели кристалла это свидетельствует о поляризации ионов — частичном перекрывании электронных облаков ионов.

1. К какому структурному типу относятся кристаллы: а) KCl; б) MgO; в) TlSb? Ионные радиусы равны:

	K^+	Mg^{2+}	Tl^{3+}	Cl^-	O^{2-}	Sb^{3-}
r, нм	0,133	0,074	0,136	0,181	0,136	0,208

2. Характерное координационное число бериллия (II) равно 4. Объясните строение кристалла оксида бериллия исходя из:
а) модели ковалентного кристалла (с позиций метода валентных связей);
б) модели ионного кристалла ($r_{Be^{2+}} = 0{,}034$ нм; $r_{O^{2-}} = 0{,}136$ нм).

3. Объясните строение алмаза исходя из представления об участии в химической связи sp^3-гибридных орбиталей атомов углерода. Почему алмаз отличается высокой твердостью?

4. Графит имеет слоистое строение. Валентное состояние атома углерода в слое можно объяснить участием его sp^2-гибридных орбиталей. Исходя из строения и характера химической связи объясните, почему графит используется: а) как смазочный материал; б) как материал электродов.

5. Арсенид галлия (широко применяемый полупроводник) имеет структуру типа сфалерита (см. рис. 52, *в*). Объясните строение GaAs, пользуясь методом валентных связей.

6. Фториды *p*-элементов 5-го периода имеют следующие температуры плавления:

	TeF_6	SbF_5	SnF_4	InF_3
Т. пл., °С	−39 (возг)	8	700 (возг)	1172

а) Каково строение кристаллов этих соединений, если структурной единицей является октаэдр?

б) Объясните характер изменения температуры плавления в ряду TeF_6—SbF_5—SnF_4—InF_3.

7. По некоторым данным, эффективный заряд δ на атоме натрия в его галогенидах составляет:

	NaF	NaCl	NaBr	NaI
δ	0,98+	0,92+	0,83+	0,75+

Почему чисто ионные соединения не существуют?

Энергетические зоны. Общий подход к рассмотрению ионных, ковалентных и металлических кристаллов дает *зонная теория* кристаллов, которая рассматривает твердое тело как единый коллектив взаимодействующих частиц. Эта теория представляет собой теорию молекулярных орбиталей для системы с очень большим числом ($\sim 10^{23}$) атомов.

С увеличением числа взаимодействующих атомов в системе увеличивается число орбиталей (энергетических состояний). В системе из двух атомов каждая пара атомных энергетических состояний расщепляется на два энергетических состояния (см. рис. 21); в системе из четырех атомов — на четыре, в системе из восьми — на восемь и т. д. Если кристалл образован N атомов, тогда каждое атомное энергетическое состояние сместится и энергетически расщепится на N состояний (рис. 63). Так как N очень велико (в 1 см^3 металлического кристалла содержится 10^{22}—10^{23} атомов!), то велико и N состояний, совокупность которых составляет *энергетическую зону*. В пределах энергетической зоны энергетическое различие состояний электрона составляет всего лишь 10^{-22} эВ. Орбитали энергетической зоны можно считать аналогами молекулярных орбиталей, простирающихся по всему кристаллу.

На рисунке 64 показано возникновение энергетических зон кристалла из энергетических уровней атомов по мере сближения последних. Предположим, что атомы расположены в узлах некоей кристаллической решетки с межатомными расстояниями, во много раз большими, чем в решетке реального кристалла. Энергетические состояния такого гипотетического кристалла представляют собой квантовые состояния изолированных атомов. Сближение же атомов отвечает их взаимодействию и превращению атомных энергетических уровней в энергетические зоны. Ширина и положение энергетических зон определяются величиной равновесного расстояния между атомами.

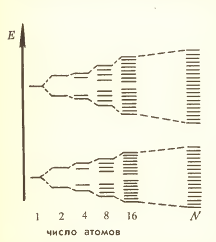
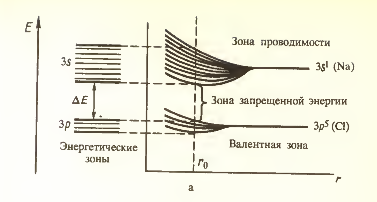


Рис. 63. Построение энергетических зон при последовательном присоединении атомов

Орбитали энергетической зоны заполняются двумя электронами, как и орбитали атома и молекулы, в порядке их расположения по энергиям и в соответствии с принципом Паули. Следовательно, максимально возможное число электронов в зонах, возникающих за счет перекрывания атомных s, p, d, f ... орбиталей, соответственно равно $2N$ (s-зона), $6N$ (p-зона), $10N$ (d-зона) ... Зона, которую занимают электроны, осуществляю-



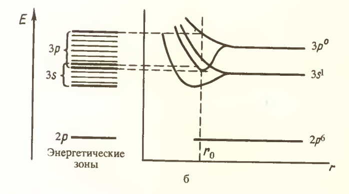


Рис. 64. Возникновение энергетических зон кристаллов NaCl *(а)* и Na *(б)* из энергетических уровней атомов по мере их сближения:

а — зоны не перекрываются; *б* — зоны перекрываются

щие связь, называется *валентной*. Свободная зона, расположенная энергетически выше валентной, называется *зоной проводимости*.

В зависимости от структуры атомов и симметрии кристаллической решетки валентная зона и зона проводимости могут перекрывать (рис. 64, *б*) или не перекрывать друг друга (рис. 64, *а*). В последнем случае между зонами имеется энергетический разрыв, именуемый *запрещенной зоной*. В соответствии с характером расположения и заполнения зон вещества являются *диэлектриками* (изоляторами), *полупроводниками* и *проводниками* (металлами). Ширина запрещенной зоны ΔE диэлектриков составляет более 3 эВ, полупроводников — от 0,1 до 3 эВ. В металлических кристаллах вследствие перекрывания зон запрещенная зона отсутствует.

Рассмотрим характер заполнения энергетических зон металлических, ковалентных и ионных кристаллов.

Металлические кристаллы. У элементов типа натрия и меди имеется только один валентный *s*-электрон, так что в их кристаллах

валентная зона, построенная из атомных s-орбиталей, заполнена лишь наполовину (рис. 64, *б*). Следовательно, при незначительном возбуждении энергетическое состояние каждого из электронов может меняться в пределах всей энергетической зоны. Это имеет место, например, при приложении к металлу электрического поля. Тогда электроны начинают двигаться в направлении поля, что определяет электрическую проводимость металлов.

В случае элементов с двумя валентными электронами s-зона заполнена. Однако если s- и p-уровни в изолированных атомах близки, то в кристаллах соответствующие зоны перекрываются. Следовательно, и в этом случае число валентных электронов недостаточно для заполнения энергетических уровней перекрывающихся зон.

Таким образом, металлические кристаллы образуются элементами, в атомах которых число валентных электронов мало по сравнению с числом энергетически близких валентных орбиталей. Вследствие этого химическая связь в металлических кристаллах сильно делокализована.

Ковалентные кристаллы. Заполнение энергетических зон ковалентного кристалла рассмотрим на примере алмаза, у которого ширина запрещенной зоны $\Delta E = 5{,}7$ эВ. Электроны атомов углерода полностью заполняют валентную зону. Поскольку переход электронов из валентной зоны в зону проводимости требует большой энергии возбуждения, которая в обычных условиях не реализуется, алмаз является диэлектриком.

Кристаллический кремний имеет такую же структуру, как и алмаз. Следовательно, в кристалле кремния валентная зона укомплектована полностью. Однако ширина запрещенной зоны в этом случае составляет всего $\Delta E = 1{,}12$ эВ. Следовательно, при небольшом возбуждении валентные электроны могут переходить в зону проводимости, т. е. кремний — полупроводник.

Ионные кристаллы. В кристалле хлорида натрия (рис. 64, *а*) валентные электроны атомов Na ($3s^1$) и Cl ($3s^2 3p^5$) заполняют валентную энергетическую зону $3p$. В представлении теории ионной связи это отвечает переходу электронов от атомов Na к атомам Cl и образованию ионов Na^+ и Cl^-. Поскольку энергетическое различие между валентной $3p$-зоной и свободной $3s$-зоной велико ($\Delta E = 6$ эВ), в обычных условиях NaCl электронной проводимостью не обладает.

Молекулярные кристаллы. В молекулярных кристаллах молекулы связаны друг с другом за счет межмолекулярных электростатических сил: энергетические уровни локализованы в пределах молекулы. Переход электронов между молекулами в обычных условиях не происходит.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Различия в типе химической связи кристаллов определяют существенное отличие физических и химических свойств веществ с ионной, атомно-ковалентной, атомно-металлической и молекулярной решетками (см. табл. 13). Так, вещества с атомно-ковалентной решеткой характеризуются высокой твердостью, а с атомно-металлической решеткой — пластичностью. Вещества с ионной, и в особенности с атомно-ковалентной, решеткой обладают высокой температурой плавления; они нелетучи. Поскольку межмолекулярные связи слабы, вещества с молекулярной решеткой (с одно-, двух-, трехатомными молекулами He, H_2, O_2, O_3, CO_2 и др.), напротив, легкоплавки, летучи; твердость их невелика.

Характер распределения электронов по энергетическим зонам позволяет объяснить поведение веществ с разным типом химической связи при механической деформации. Как показано на рисунке 65, при механическом воздействии на твердое тело происходит смещение отдельных слоев в кристалле. При подобном смещении в кристалле с ковалентной связью происходит разрыв связей, и кристалл разрушается. То же происходит при взаимном отталкивании одноименно заряженных ионов смещенных слоев ионного кристалла. В металлическом кристалле вследствие возможности перемещения электронов по всему куску металла сцепление между смещенными слоями сохраняется. Поэтому металлы отличаются пластичностью.

1. Почему: а) ионные кристаллы в отличие от металлических обладают хрупкостью; б) ковалентные кристаллы отличаются высокой твердостью; в) металлические кристаллы отличаются пластичностью?

2. Объясните различие в электрической проводимости алмаза, кремния, германия и олова. Ширина запрещенной зоны ΔE и удельное электрическое сопротивление ρ их кристаллов имеют следующие значения:

	C	Si	Ge	α-Sn
ΔE, кДж/моль	580	105	58	7
ρ, Ом·см	$1 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^4$	50	1

Почему алмаз — диэлектрик, кремний, германий и α-олово — полупроводники, β-олово — металлический проводник?

3. Почему графит — проводник, алмаз — изолятор, но при нагревании полупроводник (высокотемпературный полупроводник)?

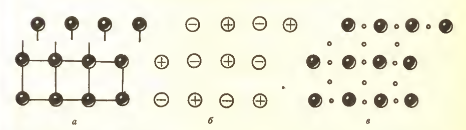


Рис. 65. Смещение при механическом воздействии в кристаллах с решеткой: *а* — атомной; *б* — ионной; *в* — металлической

Таблица 13. **Тип кристаллической решетки и свойства веществ**

Тип кристаллической решетки	Структурная частица	Характер связи между структурными частицами	Прочность связи	Температура плавления	Электрическая проводимость	Пример
Молекулярная	Молекула	Ван-дер-ваальсовы силы взаимодействия (дисперсионное, диполь-дипольное), водородная связь	Слабая	Низкая	Диэлектрики	O_2, CO_2, Br_2, H_2O, C_6H_6
Атомно-ковалентная	Атом	Ковалентная	Сильная	Высокая	Диэлектрики или полупроводники	C (алмаз), SiO_2
Атомно-металлическая	Атом	Сильноделокализованная	Сильная	Большой диапазон значений	Проводники	Na, Zn, Fe
Ионная	Ион	Ионная	Сильная	Высокая	Диэлектрики	NaCl, KOH, Na_2CO_3

НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Чем объясняется отсутствие у реальных кристаллов идеального внутреннего строения? Почему почти все кристаллические неорганические вещества имеют переменный состав? Как влияют дефекты в кристаллах на свойства веществ?

ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

В начале XIX в. Ж. Пруст в длительном споре с К. Бертолле отстаивал мысль, что вещество независимо от способов получения обладает одним и тем же составом. Это утверждение было сформулировано в *закон постоянства состава.* Исходя из данных о составе вещества выводилась его химическая формула с постоянным количественным соотношением элементов (CO_2, H_2O, CH_4). Поэтому соединения постоянного состава были названы стехиометрическими соединениями (стехиометрия от греческого stoicheian — основание, элемент и metreo — мерю). Закон постоянства состава и стехиометричность соединений долгое время считались незыблемыми. Однако в начале XX в. Н. С. Курнаков на основании своих исследований пришел к выводу о существовании нестехиометрических соединений, т. е. характеризующихся переменным составом. Н. С. Курнаков отмечал, что «было бы ошибкой считать соединения переменного состава... чем-то редким и исключительным». Соединения постоянного состава Н. С. Курнаков назвал *дальтонидами* в честь Д. Дальтона, широко применявшего атомно-молекулярную теорию к химическим явлениям. Нестехиометрические соединения были названы в честь К. Бертолле *бертоллидами.*

Соединениями постоянного состава являются вещества молекулярного строения, поскольку состав молекул однозначно определяется строением их образующих атомов. Если же кристаллическое вещество имеет атомное или ионное строение, то оно характеризуется более или менее переменным составом. Причиной этого являются точечные дефекты в кристалле. В реальном кристалле возможны дефекты двух типов. Рассмотрим кристалл двухэлементного соединения АВ. В идеальном случае в кристалле заняты все узлы кристаллической решетки атомами (ионами) А и В (рис. 66, *а*). В реальном же кристалле могут быть не заняты узлы „кристаллической решетки, отвечающие атому (иону) А и (или) атому (иону) В (рис. 66, *в*). Кроме того, в междоузлиях решетки могут располагаться избыточные атомы (ионы) А и (или) В (рис. 66, *б*).

Рассмотрим некоторые примеры. Отчетливо нестехиометрическими соединениями являются оксид и сульфид железа (II). Оксид железа (II) имеет структуру типа хлорида натрия, и его идеализированная формула FeO. Реальное же соединение имеет состав от $Fe_{0,89}O$ до $Fe_{0,95}O$. Вещество, точно отвечающее формуле FeO, вообще неустойчиво и может быть получено лишь в особых условиях. Такие соединения Н. С. Курнаков назвал «мнимыми».

Сульфид железа (II) FeS на самом деле имеет состав $Fe_{1-x}S$, т. е. соединение имеет недостаток x атомов Fe и его состав близок к формуле Fe_6S_7.

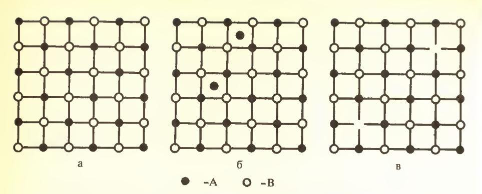


Рис. 66. Дефекты кристаллической решетки соединения состава AB: *а* — идеальная решетка; *б* — решетка с избытком атомов A; *в* — решетка с недостатком атомов B

В представлении ионной модели избыток отрицательного заряда в кристаллах $Fe_{1-x}O$, $Fe_{1-x}S$ (x — дефицит катионов) компенсируется превращением ионов Fe^{2+} в ионы Fe^{3+}. Чтобы сохранилась электронейтральность, на каждую вакансию иона Fe^{2+} должно приходиться два иона Fe^{3+} (рис. 67, *а*).

В кристаллах с дефицитом анионов анионные вакансии могут занимать электроны и тем самым компенсировать избыток положительного заряда. Обсудим следующий экспериментальный факт. При нагревании в парах натрия кристаллы NaCl становятся желтого цвета. Это можно объяснить следующим образом. При растворении в кристалле NaCl атомы натрия ионизируются:

$$Na \rightarrow Na^{+} + e^{-}$$

Ион Na^{+} занимает катионный узел, а электрон — анионный узел (рис. 67, *б*). За счет возбуждения электронов эта система поглощает свет в видимой части спектра: кристалл приобретает окраску.

Точному составу оксида титана (II) отвечает формула $Ti_{0,85}O_{0,85}$. Это означает, что из каждых 7 мест одно в кристаллической решетке, предназначенное для атомов обоих видов, всегда пустует.

Составы, укладывающиеся внутри граничных значений наруше-

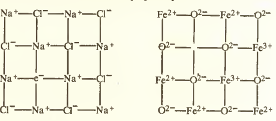


Рис. 67. Анионный дефект в кристалле NaCl, легированный натрием *(а)* и катионный дефект в кристалле FeO *(б)*

ния стехиометрического состава, называются *областью гомогенности* данного соединения. Есть соединения с широкой областью гомогенности, например состав оксида титана (II) TiO изменяется от $Ti_{0,7}O$ до $TiO_{1,3}$, а состав сульфида свинца (II) PbS имеет весьма узкую область гомогенности от $Pb_{0,9995}S$ до $PbS_{0,9995}$. Кристаллическая решетка карбида титана (типа NaCl) сохраняется, если в ней недостает даже 40% атомов углерода; состав карбида титана может изменяться от $TiC_{0,6}$ до TiC.

Среди неорганических веществ почти 95% не имеют молекулярного строения и, следовательно, являются нестехиометрическими соединениями. Часто отклонения от стехиометрического состава так невелики, что при химическом анализе их установить не удается. (Этим и объясняется тот факт, что закон постоянства состава считали справедливым на протяжении столь долгого времени.) Однако исследование свойств веществ, например электрической проводимости, окраски, магнитных и др., свидетельствует о наличии переменного состава.

Наиболее отчетливо переменный состав проявляется у соединений *d*-элементов — оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов и др.

Нестехиометрические соединения, как правило, обладают интенсивной окраской, проявляют металлические или полупроводниковые свойства. По сравнению со стехиометрическими соединениями у них большая реакционная способность и каталитическая активность.

В заключение еще раз отметим, что сформулированный Прустом закон постоянства состава: «Пропорции, в которых два элемента соединяются при образовании определенного химического вида, не способны к непрерывным изменениям» — действителен лишь для молекул, состоящих из небольшого числа атомов и настолько мало взаимодействующих между собой, что этим можно пренебречь. Любое кристаллическое вещество, не имеющее молекулярного строения, в большей или меньшей степени должно иметь переменный состав. Причина этого лежит в энергетических закономерностях — проявлении энтропийного фактора (см. с. 124). Полное структурное упорядочение может реализоваться лишь при абсолютном нуле, 0 K.

1. Какого тнпа дефект (катионный нли аннонный) возннкиет прн введенни в крнсталл AgCl следовых колнчеств $CdCl_2$? (При ответе учтите различне зарядов иоиов Ag^+ н Cd^{2+}.)

2. Сульфнд медн (I) Cu_2S нмеет область гомогениости от почтн ндеального до $Cu_{1,77}S$. Как компеисируется заряд отсутствующих в кристалле нонов Cu^+?

3. Прн растворенни в оксиде ннкеля (II) NiO (светло-зеленый) окснда лнтия Li_2O окраска кристалла нзмеияется (становнтся серо-черной). Кроме того, кристалл прнобретает полупроводннковые свойства. Как можио объяснить эти факты? (Учтнте, что для инкеля возможиа степеиь окнслеиня +3.)

4. Почему иестехнометричность иаиболее отчетлнво проявляется у соедиенний *d*-элементов?

5. Прн нагреванни в парах калня крнсталлы KCl прнобретают фиолетовую окраску. Чем объясняется появлеине окраскн?

6. Почему при нагреванни в парах натрня и в парах калня крнсталлы NaCl приобретают одну н ту же окраску?

В полупроводниках для перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости требуется сравнительно небольшая энергия. В результате поглощения кванта энергии связь, обусловленная парой электронов, разрывается: один из электронов переходит в зону проводимости, и в валентной зоне образуется вакансия — так называемая положительно заряженная *дырка:*

$\uparrow\downarrow$	$+\ h\nu =$	$\downarrow$	$+$	$\uparrow$
валентная зона		дырка в валентной зоне		электрон в зоне проводимости

При наложении электрического поля электроны, перешедшие в зону проводимости, перемещаются к аноду. В валентной же зоне электрон, находящийся рядом с дыркой, перемещается на это свободное место и освобождается новая дырка, на которую перемещается следующий электрон, оставляющий после себя дырку, и т. д. Подобный дрейф электронов эквивалентен перемещению дырок в противоположном направлении, т. е. к катоду. Таким образом, перенос электричества в полупроводниках (рис. 68) осуществляется как электронами, перешедшими в зону проводимости, так и дырками в валентной зоне, т. е. имеет место *электронная* (n-типа) и *дырочная* (p-типа) проводимость (n-тип от латинского negative — отрицательный, а p-тип от positive — положительный).

Число электронов, переходящих в зону проводимости, а следовательно, и число дырок увеличивается с повышением температуры или освещенности. В этом существенное отличие полупроводников от металлов: их электрическая проводимость существенно возрастает с повышением температуры, тогда как у металлов, наоборот, проводимость с повышением температуры падает. Чем больше ширина запрещенной зоны, тем выше должна быть температура, при которой возникает электронно-дырочная проводимость.

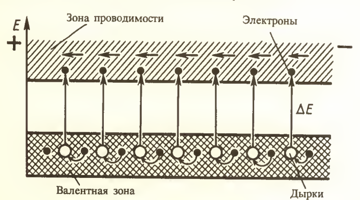


Рис. 68. Зонная схема собственной проводимости полупроводника

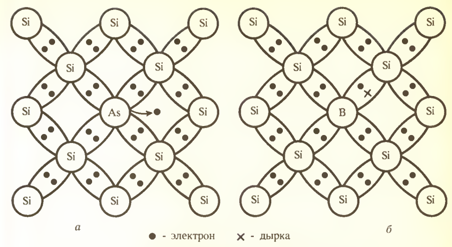


Рис. 69. Модели полупроводииков различиых типов:
а — усиление электроииой проводимости; *б* — усиление дырочиой проводимости

При наличии в полупроводниковых материалах примесей соотношение числа электронов и дырок может изменяться, т. е. может усиливаться или дырочная, или электронная проводимость. Предположим, что в кристалле кремния в качестве примеси имеются атомы мышьяка $(4s^2 4p^3)$. При образовании связей с окружающими атомами кремния $(3s^2 3p^2)$ атомы мышьяка используют четыре своих электрона. Пятый же электрон сравнительно легко возбуждается и переходит в зону проводимости. Таким образом, примесь мышьяка усиливает у кремния электронную проводимость. Наоборот, введение в кристалл кремния атомов бора $(2s^2 2p^1)$ приводит к валентной ненасыщенности атомов Si, т. е. усиливает у полупроводника дырочную проводимость (рис. 69). В зависимости от преобладания того или иного вида проводимости различают полупроводники *n*-типа и полупроводники *p*-типа.

Полупроводниковыми свойствами могут обладать все кристаллы с неметаллическими связями, хотя они наиболее отчетливо проявляются у веществ с ковалентными связями малой энергии. Из простых веществ полупроводниковые свойства в обычных условиях проявляют кремний, германий, селен, теллур, бор. Из сложных веществ особый интерес представляют соединения, имеющие алмазоподобную кристаллическую решетку.

1. Обычио к металлам относят вещества с электрической проводимостью 10^6—10^4 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, к полупроводникам — с 10^3—10^{-10} $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, к диэлектрикам — с 10^{-10} $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ и меиьше. Объясиите, как влияет тип связи иа электрическую проводимость твердых веществ иа примере алмаза, германия и свинца.

2. Какая проводимость — *n*- или *p*-типа — усиливается, если кристалл кремиия легировать атомами: а) фосфора; б) алюмииия?

3. Объясиите усиление проводимости при введеиии в кристалл германия атомов: а) мышьяка; б) галлия.

4. Как можно объяснить уменьшение в ряду AlN—AlP—AlAs—AlSb ширины запрещенной зоны:

	AlN	AlP	AlAs	AlSb
ΔE, эВ	5	3,0	2,2	1,6

5. Бинарные соединения индия с *p*-элементами V группы имеют структуру типа ZnS:

	InN	InP	InAs	InSb
ΔE, эВ	2,4	1,34	0,45	0,25

Объясните, почему в ряду InN—InP—InAs—InSb ширина запрещенной зоны уменьшается. Объясните также, почему эти вещества отличаются внешним видом: InN — мягкий черный порошок, InP — темно-серое со смолистым блеском вещество, InAs — темно-серое с металлическим блеском вещество, InSb — светло-серый сплав с металлическим блеском.

6. Объясните характер изменения ширины запрещенной зоны в ряду изоструктурных соединений цинка с *p*-элементами VI группы:

	ZnO	ZnS	ZnSe	ZnTe
ΔE, эВ	3,2	3,6	2,6	2,2

7. Карбид кремния SiC (карборунд) — прозрачное бесцветное вещество, имеет алмазоподобную структуру, является полупроводником ($\Delta E = 2{,}86$ эВ). При наличии примесей атомов *p*-элементов V группы в SiC возникает проводимость электронного типа и окраска зеленого цвета. При наличии же примесей атомов *p*-элементов III группы и *s*-элементов II группы карбид кремния приобретает дырочную проводимость и голубой цвет. Избыток кремния сверх стехиометрического отношения (т. е. состава SiC) вызывает электронную проводимость, а избыток углерода — дырочную. Объясните эти факты.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

Как и в индивидуальных кристаллических веществах, в твердых растворах атомы, ионы или молекулы удерживаются в кристаллической решетке силами межатомного, межионного или межмолекулярного взаимодействия. Но кристаллическую решетку твердого раствора образуют частицы двух или более веществ, размещенные относительно друг друга неупорядоченно. Иными словами, твердый раствор представляет собой смешанный кристалл. В зависимости от способа размещения частиц различают твердые растворы *замещения* и твердые растворы *внедрения* (рис. 70).

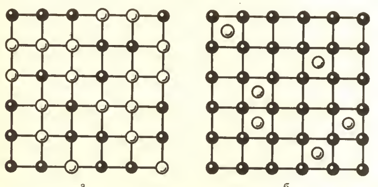


Рис. 70. Твердые растворы замещения *(а)* и внедрения *(б)*

Твердые растворы замещения образуются в том случае, если кристаллические решетки компонентов однотипны и размеры частиц компонентов близки (рис. 70, *а*). Необходимым условием образования твердых растворов является также и близость химических свойств веществ (одинаковый тип химической связи). Так, в кристалле KCl хлорид-ионы могут быть постепенно замещены ионами брома, т. е. можно осуществить практически непрерывный переход вещества от состава KCl к составу KBr без заметного изменения устойчивости кристаллической решетки. Свойства образующихся твердых растворов непрерывно меняются от KCl к KBr. Ниже приведены примеры ионных, атомных, молекулярных и металлических твердых растворов замещения.

Кристаллическая решетка	Непрерывные ряды твердых растворов замещения
Атомно-ковалентная	Si—Ge, Se—Te
Ионная	KCl—KBr, K_2SO_4—K_2BeF_4
Атомно-металлическая	Ag—Au, Au—Pt
Молекулярная	Br_2—I_2

Если размер частиц одного из компонентов не превышает 2/3 размера частиц другого, то возможно образование твердых растворов внедрения путем проникновения меньших по размеру частиц в междоузлия кристаллической решетки, образованной более крупными частицами (рис. 70, *б*). Твердые растворы внедрения, например, образуются при совместной кристаллизации железа и углерода, при адсорбции некоторыми металлами водорода и т. д.

Твердые растворы чаще всего получают при кристаллизации жидких растворов. Так, твердый раствор Ag—Au образуется при кристаллизации жидкого расплава этих металлов; при совместной кристаллизации из водного раствора или из расплава получаются смешанные кристаллы KCl—KBr и т. д.

СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ

К нестехиометрическим соединениям относятся *соединения включения*, или *клатраты* (от лат. clathratus — защищенный решеткой). Клатраты образуются в результате внедрения молекул одного вещества («гостя») в свободные полости кристалла другого вещества («хозяина»).

Соединения включения весьма распространены. Клатратами, например, являются так называемые *гидраты газов*. Они представляют собой кристаллы льда, в *междоузельные* пространства (см. рис. 50, *в*) которых включены молекулы Cl_2, H_2S, SO_2, Ar, Xe, CH_4 (или других углеводородов) и пр. По внешнему виду эти клатраты напоминают снег или рыхлый лед. Наиболее распространены гидраты газов со средним составом $X \cdot 6H_2O$ (X — молекула «гостя»). Первым был получен гидрат хлора $Cl_2 \cdot 6H_2O$ (Г. Дэви, 1911 г.) при охлаждении насыщенного хлором водного раствора. Этот клатрат представляет собой желтые кристаллы, которые разлагаются при 9,6° С.

Строение клатрата состава $X \cdot 6H_2O$ показано на рисунке 71.

Гидраты углеводородов образуются в трубопроводах и аппаратах некоторых производств нефтеперерабатывающей, газовой и нефтехимической промышленности. Для предотвращения образования гидратов газов и забивания трубопроводов необходимо знать

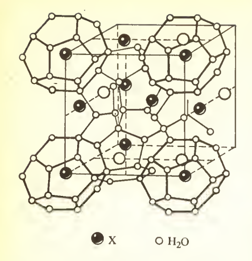


Рис. 71. Строение клатрата состава $x \cdot 5{,}75\ H_2O$

условия их образования (температуру, давление и другие параметры) при различных составах газов.

Образование и затем разрушение гидратов газов используются для разделения газов (углеводородов, благородных газов), соединений-изомеров. На образовании стабильных гидратов углеводородов, например пропана, и последующем их разложении основано опреснение морской воды. Нагнетанием в соленую воду пропана получают кристаллы клатрата. Кристаллы клатрата выделяют, промывают и разлагают при пониженном давлении. При этом получается опресненная вода; высвобождающийся пропан снова используется для образования клатрата.

Роль естественного хранилища газов выполняют природные клатраты. Так, в районах вечной мерзлоты обнаружено в недрах Земли огромное скопление гидратов метана. Это важный источник ценного сырья.

VI. ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

...мир состоит не из готовых, законченных *предметов*, а представляет собой совокупность *процессов*, в которой предметы, кажущиеся неизменными... находятся в беспрерывном изменении...

Ф. Энгельс

Энергетика химических превращений. Внутренняя энергия. Энтальпия. Энтальпия образования. Закон Гесса. Термохимические расчеты. Направление химических реакций. Энергетический и энтропийный факторы. Энергия Гиббса. Энергия Гиббса образования. Химическое равновесие. Характеристика глубины протекания процесса. Константа химического равновесия. Смещение химического равновесия. Химическая кинетика. Энергия активации. Активированный комплекс. Механизм химических реакций. Катализ. Управление глубиной и скоростью химического процесса.

Учение о химическом процессе должно ответить на вопросы: почему протекает химическая реакция? Как она протекает? Каким образом можно управлять химической реакцией для получения необходимых продуктов?

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ

Химическое превращение — это качественный скачок, при котором исчезают одни вещества и образуются другие, разрываются химические связи в исходных веществах и образуются химические связи в продуктах. Это сопровождается выделением или поглощением энергии, изменением взаимного порядка расположения частиц (атомов, ионов, молекул).

Энергетический эффект химического процесса возникает за счет изменения в системе *внутренней энергии* U. Внутренняя энергия системы складывается из энергии движения и взаимодействия составляющих его частиц (молекул, атомов, ядер, электронов).

Предположим, что некоторая система за счет поглощения теплоты Q переходит из состояния 1 в состояние 2. В общем случае эта теплота расходуется на изменение внутренней энергии системы U и на совершение работы против внешних сил A:

$$Q = \Delta U + A$$

Это уравнение выражает закон сохранения энергии, т. е. означает, что сумма изменения внутренней энергии и совершенной системой (или над нею) работы равна сообщенной (или выделенной ею) теплоте. Так, если теплота сообщается газу в цилиндре, закрытом поршнем, то газ, во-первых, нагревается, т. е. его внутренняя энергия U возрастает, а во-вторых, расширяется, т. е. производит работу подъема поршня A.

Для химических реакций под работой против внешних сил в основном подразумевается работа против внешнего давления p. В первом приближении (при $p = \mathrm{const}$) она равна произведению давления p на изменение объема системы ΔV при переходе ее из состояния 1 в состояние 2:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V; \quad Q = \Delta U + p\Delta V$$

Химические реакции обычно протекают при постоянном давлении (например, в открытой колбе) или при постоянном объеме (например, в автоклаве), т. е. являются соответственно изобарными или изохорными процессами.

При изохорном процессе ($V = \mathrm{const}$), поскольку изменения объема системы не происходит ($\Delta V = 0$), переходу системы из состояния 1 в состояние 2 отвечает равенство

$$Q_V = U_2 - U_1 = \Delta U$$

При изобарном процессе ($p = \mathrm{const}$) тепловой эффект равен: $Q_p = \Delta U + p\Delta V$; $Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1)$, или $Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$. Введем обозначение $U + pV \equiv H$. Тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Величину H называют *энтальпией*.

Таким образом, при изохорном процессе тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы, а при изобарном процессе — изменению энтальпии системы:

$$Q_V = \Delta U; \; Q_p = \Delta H$$

Для того чтобы можно было сравнивать энергетические эффекты различных процессов, расчеты обычно относят к 1 моль вещества и условиям, принятым за *стандартные*: давление 101 325 Па и температура чаще всего 25 °C (298,15 K). Стандартные энергетические эффекты принято обозначать ΔH°_{298}, ΔU°_{298}.

ЗАКОН ГЕССА. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

В термохимических расчетах используют термохимические уравнения. В них указывают тепловой эффект реакции, а также фазовое состояние и полиморфную модификацию реагирующих и образующихся веществ: г — газовое, ж — жидкое, к — кристаллическое, т — твердое, р — растворенное и др. Термохимическое уравнение горения ромбической серы в стандартных условиях имеет вид:

$$S\ (\text{ромб}) + O_2\ (\text{г}) = SO_2\ (\text{г}),\ \Delta H^\circ_{298} = -296{,}9\ \text{кДж}.$$

Термохимические расчеты проводят, используя энтальпии (теплоты) образования веществ. *Под энтальпией образования понимают тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества из простых.* Обычно используют стандартные энтальпии образования; их обозначают $\Delta H^\circ_{\text{обр } 298}$, или $\Delta H^\circ_{f,\ 298}$ (индекс f происходит от английского слова formation — образование).

Стандартные энтальпии образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (газообразные кислород, водород, жидкий бром, ромбическая сера, графит), приняты равными нулю. Тепловой эффект приведенной выше реакции является энтальпией образования SO_2; $\Delta H^\circ_{f,\ SO_2} = -296{,}9$ кДж/моль. Стандартные энтальпии образования некоторых веществ приведены в таблице 14.

В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса: *тепловой эффект зависит только от начального и конечного состояний системы и не зависит от ее промежуточных состояний.*

Так, образование оксида углерода (IV) из графита и кислорода можно представить термохимическим уравнением

$$C\ (\text{графит}) + O_2\ (\text{г}) = CO_2\ (\text{г});\ \Delta H^\circ_1 = -393{,}5\ \text{кДж}$$

Допустим, что эта реакция протекает в две стадии. Сначала при горении угля образуется оксид углерода (II) CO:

$$C\ (\text{графит}) + {}^1/{}_2O_2\ (\text{г}) = CO\ (\text{г});\ \Delta H^\circ_2 = -110{,}5\ \text{кДж}$$

Затем при сгорании CO образуется оксид углерода (IV) CO_2:

$$CO\ (\text{г}) + {}^1/{}_2O_2\ (\text{г}) = CO_2\ (\text{г});\ \Delta H_3 = -283{,}0\ \text{кДж}$$

Суммируем эти две стадии:

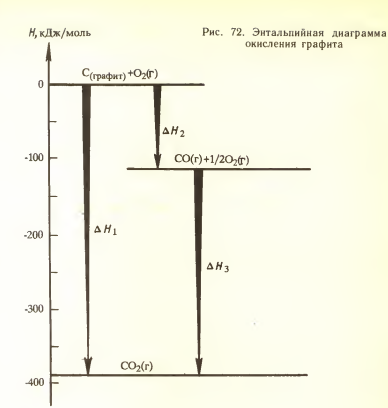


Рис. 72. Энтальпийная диаграмма окисления графита

$$\begin{array}{l} \text{C (графит)} + {}^1/_2\text{O}_2\ (\text{г}) = \text{CO}\ (\text{г});\ \Delta H_2 = -110{,}5\ \text{кДж} \\ \text{CO}\ (\text{г}) + {}^1/_2\text{O}_2\ (\text{г}) = \text{CO}_2\ (\text{г});\ \Delta H_3 = -283{,}0\ \text{кДж} \\ \hline \text{C (графит)} + \text{O}_2\ (\text{г}) = \text{CO}_2\ (\text{г});\ \Delta H_2 + \Delta H_3 = -393{,}5\ \text{кДж} \end{array}$$

Согласно закону Гесса тепловые эффекты образования CO_2 как непосредственно из простых веществ, так и через промежуточную стадию образования и сгорания CO равны:

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = -393{,}5\ \text{кДж}$$

Иначе нарушался бы закон сохранения энергии.

Приведенные рассуждения можно представить в виде энтальпийной диаграммы (рис. 72). Различия в уровнях энтальпии исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов на диаграмме отвечают тепловым эффектам соответствующих реакций. Согласно диаграмме

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Пример. Какова энтальпия образования CO?

Непосредственное измерение энтальпии образования CO невозможно, так как при сгорании углерода при недостатке кислорода образуется смесь оксидов CO_2 и CO. Поэтому энтальпию образова-

Таблица 14. **Стандартная энтальпия образования $\Delta H^\circ_{f,\,298}$ некоторых веществ**

Вещество	$\Delta H^\circ_{f,\,298}$, кДж/моль	Вещество	$\Delta H^\circ_{f,\,298}$, кДж/моль
Al (г)	326,3	H_2O (ж)	−285,83
Al^{3+} (р)	−530,0	HgS (к)	−59,0
Al_2O_3 (к)	−1676	H_2SO_4 (ж)	−814,2
$Al_2(SO_4)_3$ (к)	−3442,2	I (г)	106,3
Ag (г)	284,9	K^+ (р)	−251,2
BaO (к)	−558,1	KCl (к)	−435,9
BaO_2 (к)	−629,7	$KClO_3$ (к)	−391,2
Br (г)	111,8	KNO_3 (к)	−493,2
C (алмаз)	1,828	KOH (к)	−425,8
C (г)	712,5	$MgSO_4$ (к)	−1301,4
CH_4 (г)	−74,86	$MgSO_4\cdot 7H_2O$ (к)	−3384
CO (г)	−110,5	N (г)	472,8
CO_2 (г)	−393,5	N_2H_2 (ж)	50,50
$CaCO_3$ (к)	−1206,9	NO (г)	90,25
$CaCl_2$ (к)	−795,0	NO_2 (г)	33
CaF_2 (к)	−1220,5	NO_3^- (р)	−207,5
CaO (к)	−635,5	N_2O_4 (ж)	19,05
$Ca(OH)_2$ (к)	−986,8	Na (г)	108,3
Cl (г)	121,3	Na^+ (г)	606,1
Cl^- (г)	−233,6	NaCl (г)	−189,4
Cl^- (р)	−167,2	NaCl (к)	−411,1
Cu_2S (к)	80,0	NaOH (к)	−425,6
F^+ (к)	79,5	Na_2SO_4 (к)	−1384,6
H (г)	217,98	O (г)	246,8
H^+ (г)	1536,2	O_3 (г)	142,3
H^+ (р)	0	OH^- (р)	−230,2
HBr (г)	−34,1	S (моноклин)	0,38
HCl (г)	−92,8	SO_2 (г)	−296,9
HF (г)	−270,9	SO_3 (г)	−396,1
HI (г)	26,6	SO_3 (ж)	−439,0
H_3N (г)	−46,19	ZnO (к)	−350,6
HNO_3 (ж)	−174,3		
H_2O (г)	−241,82		

ния CO можно лишь рассчитать по известным энтальпиям других процессов, например указанных на энтальпийной диаграмме (рис. 72):

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$$

$$\Delta H_2 = -393{,}5 - (-283{,}0) = -110{,}5 \text{ кДж}$$

Согласно закону Гесса тепловой эффект реакции представляет собой разность между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ. Для реакции

$$a\text{A} + b\text{B} + \ldots = d\text{D} + e\text{E} + \ldots$$

тепловой эффект H определяется равенством

$$\Delta H^\circ = (d\Delta H^\circ_{f,\text{D}} + e\Delta H^\circ_{f,\text{E}} + \ldots) - (a\Delta H^\circ_{f,\text{A}} + b\Delta H^\circ_{f,\text{B}} + \ldots)$$

Так, при взаимодействии кристаллического оксида фосфора (V) и воды:

$$P_2O_5\ (\text{к}) + 3H_2O\ (\text{ж}) = 2H_3PO_4\ (\text{к})$$

энтальпия реакции в стандартных условиях ΔH° определяется уравнением

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H^\circ_{f,\ H_3PO_4} - (\Delta H^\circ_{f,\ P_2O_5} + 3\Delta H^\circ_{f,\ H_2O})$$

Согласно справочным данным энтальпия этой реакции составляет $\Delta H^\circ = 2$ моль$(-1279{,}0$ кДж/моль$) - [(1$ моль$(-1492{,}0$ кДж/моль$) + 3$ моль$(-285{,}8$ кДж/моль$)] = -208{,}6$ кДж.

Энтальпии образования известны примерно для 4 тыс. веществ в разных состояниях. Это позволяет чисто расчетным путем установить энергетические эффекты разнообразных процессов.

Не для всех веществ установлены точные значения $\Delta H^\circ_{f,\ 298}$. Приводимые в разных литературных источниках, они часто весьма противоречивы. Поэтому результаты вычислений ΔH с использованием $\Delta H^\circ_{f,\ 298}$ могут существенно различаться. (Это относится и к рассматриваемым далее расчетам ΔS и ΔG.)

Рассмотрим некоторые примеры. (Значения ΔH°_f в килоджоулях на моль (кДж/моль) приведены под формулами веществ.)

Энтальпия атомизации (энергия химической связи):

$$\underset{0}{\mathrm{Cu}\ (к)} = \underset{169{,}5}{\mathrm{Cu}\ (г)}$$

$$\Delta H_{атомиз} = 169{,}5 - 0 = 169{,}5\ кДж$$

$$\underset{0}{\mathrm{H_2}\ (г)} = \underset{2(217{,}98)}{2\mathrm{H}\ (г)}$$

$$\Delta H_{дисс} = 2(217{,}98) - 0 = 435{,}96\ кДж$$

Энтальпия фазового перехода:

$$\underset{-285{,}8}{\mathrm{H_2O}\ (ж)} = \underset{-241{,}8}{\mathrm{H_2O}\ (г)};$$

$$\Delta H_{исп} = -241{,}8 - (285{,}8) = 44{,}0\ кДж$$

Энтальпия (теплота) растворения:

$$\underset{-425{,}8}{\mathrm{KOH}\ (к)} = \underset{-251{,}2}{\mathrm{K^+}\ (р)} + \underset{-230{,}2}{\mathrm{OH^-}\ (р)};$$

$$\Delta H^\circ_{раств} = (-251{,}2) + (-230{,}2) - (-425{,}8) = -55{,}6\ кДж;$$

$$\underset{-493{,}2}{\mathrm{KNO_3}\ (к)} = \underset{-251{,}2}{\mathrm{K^+}\ (р)} + \underset{-207{,}5}{\mathrm{NO_3^-}\ (р)};$$

$$\Delta H^\circ_{раств} = (-251{,}2) + (-207{,}5) - (493{,}2) = 34{,}5\ кДж$$

Растворение гидроксида калия — процесс экзотермический, а растворение нитрата калия — эндотермический.

С помощью термохимических расчетов можно определить энергию химических связей, энергию кристаллической решетки, энергию межмолекулярного взаимодействия, энтальпию растворения и сольватации (гидратации), энергетические эффекты фазовых превращений и т. д.

1. Главным источником энергии для большинства животных организмов являются жиры и углеводы. В организме животных эти вещества «сгорают» —

окисляются кислородом, поступающим из воздуха в легкие и переносимым в ткани гемоглобином крови. Теплотворная способность, т. е. калорийность пищи, оценивается ее тепловым эффектом сгорания (кДж/г или ккал/г).

Сравните калорийность углеводов и жиров, приняв их формулы $C_6H_{12}O_6$ и $C_{57}H_{110}O_6$ соответственно

$$C_6H_{12}O_6\ (т) + 6O_2\ (г) = 6CO_2\ (г) + 6H_2O\ (ж);\ \Delta H = -2820\ кДж;$$
$$2C_{57}H_{110}O_6\ (т) + 163O_2\ (г) = 114CO_2\ (г) + 110H_2O\ (г);\ \Delta H = -75520\ кДж$$

Какова калорийность стакана молока, содержащего 7 г жиров, 9 углеводов и 6 г белков? (Калорийность белков примите равной 16 кДж/г.)

2. По рисунку 73 объясните характер кривой зависимости энтальпии кристаллического вещества от температуры.

3. Вычислите тепловой эффект гашения негашеной извести:

$$CaO\ (к) + H_2O\ (ж) = Ca(OH)_2\ (к)$$

в стандартных условиях.

4. Каков характер изменения в ряду F_2—Cl_2—Br_2—I_2 энтальпии атомизации (энергия химической связи) и чем это объясняется?

5. Смесь порошков алюминия и оксидов железа (термит) раньше широко использовалась для сварки рельсов. Почему реакция взаимодействия Al с Fe_3O_4 сильно экзотермична?

На чем основано применение алюминия в качестве эффективной добавки к твердым ракетным топливам?

6. В связи с истощающимися запасами нефти и природного газа в настоящее время большое внимание уделяется получению так называемого синтез-газа из каменного угля, запасы которого намного превышают запасы других горючих ископаемых. Для получения синтез-газа, который содержит CO, H_2, CH_4, на каменный уголь действуют перегретым паром:

$$C + H_2O\ (г) = CO + H_2;$$
$$CO + H_2O\ (г) = CO_2 + H_2;$$
$$C + 2H_2 = CH_4$$

Определите, какие из реакций являются экзо-, а какие — эндотермическими.

7. По тепловым эффектам реакций

$$S\ (ромб) + O_2\ (г) = SO_2;\ \Delta H^\circ = -296{,}9\ кДж;$$
$$SO_2\ (г) + {}^1/_2O_2\ (г) = SO_3\ (г);\ \Delta H^\circ = -99{,}2\ кДж$$

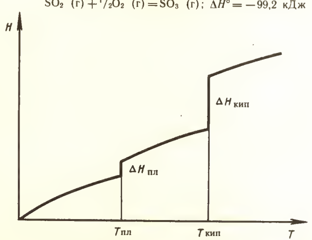


Рис. 73. Изменение энтальпии вещества с повышением температуры

вычислите энтальпию образования SO_3 (г) и постройте энтальпийную диаграмму окисления серы непосредственно до SO_3 и через образование SO_2. Почему при горении серы преимущественно образуется SO_2, а не SO_3?

Энергия химической связи. Вычислим энергию химической связи H—Cl ($E_{HCl} = -\Delta H_{H-Cl}$) в молекуле хлорида водорода по известной энтальпии образования $\Delta H^\circ_{f,\ HCl} = -92{,}8$ кДж/моль и энергии диссоциации молекул H_2 ($\Delta H^\circ_{дисс} = 435{,}0$ кДж/моль) и Cl_2 ($\Delta H^\circ_{дисс} = 242{,}6$ кДж/моль) на атомы.

Образование молекул HCl из простых веществ можно мысленно разбить на стадии: диссоциация молекул Cl_2 и H_2 на атомы и образование молекул HCl из атомов (рис. 74):

$$\begin{array}{l} {}^1/_2Cl_2\ (г) = Cl\ (г),\ {}^1/_2\Delta H_{дисс\ Cl_2} \\ {}^1/_2H_2\ (г) = H\ (г),\ {}^1/_2\Delta H_{дисс\ H_2} \\ \underline{H\ (г) + Cl\ (г) = HCl\ (г),\ \Delta H_{H-Cl}} \\ {}^1/_2H_2\ (г) + {}^1/_2Cl_2\ (г) = HCl\ (г),\ \Delta H_{f,\ HCl} \end{array}$$

В соответствии с законом Гесса алгебраическая сумма тепловых эффектов промежуточных стадий образования HCl из простых веществ равна энтальпии образования HCl:

$${}^1/_2\Delta H_{дисс\ Cl_2} + {}^1/_2\Delta H_{дисс\ H_2} + \Delta H_{H-Cl} = \Delta H_{f,\ HCl};$$

$$\Delta H_{H-Cl} = \Delta H_{f,\ HCl} - {}^1/_2\Delta H_{дисс\ Cl_2} - {}^1/_2\Delta H_{дисс\ H_2};$$

$$\Delta H_{H-Cl} = (-92{,}8) - (217{,}5 + 121{,}3) = -431{,}6\ кДж/моль,$$

т. е. энергия связи $E_{H-Cl} = 431{,}6$ кДж/моль.

Образование хлорида водорода из простых веществ — процесс экзотермический. Согласно

$$\Delta H^\circ_{f,\ HCl} = \Delta H^\circ_{H-Cl} - ({}^1/_2\Delta H^\circ_{дисс\ H_2} + {}^1/_2\Delta H^\circ_{дисс\ Cl_2})$$

энергия, выделяющаяся при образовании связей H—Cl в 1 моль HCl (431,6 кДж/моль), перекрывает расход энергии на разрыв связей H—H и Cl—Cl в $^1/_2$ моль H_2 (217,5 кДж/моль) и $^1/_2Cl_2$ (121,3 кДж/моль).

Таким образом, экзотермическими являются те реакции, при которых продукты реакции обладают более прочными химическими связями, чем исходные вещества. Условия возникновения эндотермического эффекта реакции, разумеется, прямо противоположные.

1. Вычислите тепловой эффект образования NO из простых веществ (рис. 75) по известным энергиям диссоциации:

	N_2	O_2	NO
D, кДж/моль	945,4	498,4	631,6

Почему NO — эндотермическое соединение ($\Delta H^\circ_f > 0$)?

2. В качестве горючего мощной ракеты-носителя «Энергия», способной выводить на околоземную орбиту 100 т полезной нагрузки, используется водород (охлажденный до −225 °C), а в качестве окислителя — жидкий кислород (охлажденный до −186 °C). Вычислите теплоту сгорания водорода в стандартных условиях (в кДж/моль и кДж/кг) и объясните большой тепловой эффект сгорания водорода.

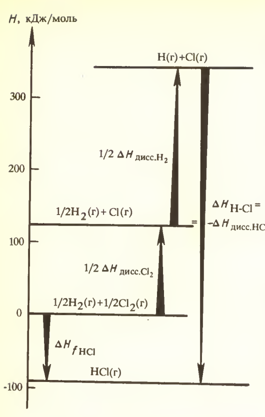


Рис. 74. Энтальпийная диаграмма образования HCl из простых веществ и атомов

Энергия кристаллической решетки. Энергия кристаллической решетки оценивается количеством энергии, которое необходимо затратить для разрушения кристаллической решетки на составные части и удаления их друг от друга на бесконечно большое расстояние. По значениям энергии кристаллической решетки можно судить о типе химической связи в веществе и ее энергии. Понятно, что наибольшую энергию кристаллической решетки имеют ионные и ионно-ковалентные кристаллы, наименьшую — кристаллы с молекулярной решеткой (табл. 15). Металлы по значениям энергии кристаллической решетки занимают промежуточное положение.

Если газ, образующийся в результате возгонки, состоит из тех же частиц, что и сам кристалл, то энергия кристаллической решетки совпадает со значением энергии возгонки (сублимации). Это относится к молекулярным, атомно-ковалентным и атомно-металлическим кристаллам. Таким образом, в этом случае энергию кристаллической решетки можно определить экспериментально.

Энергия же ионной кристаллической решетки экспериментальному определению не поддается, так как при возгонке

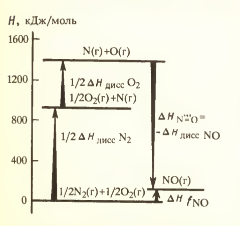


Рис. 75. Энтальпийная диаграмма образования NO из простых веществ и атомов

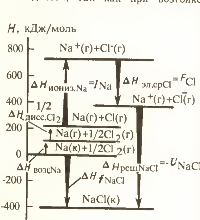


Рис. 76. Энтальпийная диаграмма для расчета энергии ионной кристаллической решетки

Таблнца 15. **Эиергия (U°_{298}) иекоторых кристаллических решеток**

Кристаллическая решетка	Пример	U°_{298}, кДж/моль	Кристаллическая решетка	Пример	U°_{298}, кДж/моль
Ионная	NaCl	774,0	Молекуляриая с днсперсноиым взаимодействием	CH_4	10,0
	KOH	790,5		H_2	1,004
	KNO_3	684,5			
Атомно-ковалентная	C (алмаз)	715	с водородными связями	H_2O	50,2
	SiC	1250		HF	29,3
Атомно-металлическая	K	89,2			
	Cr	397,5			

нонных крнсталлов образуются атомы нли молекулы. Но энергню ионной кристаллической решеткн можно вычнслнть нз экспернментальных данных по энергетике других процессов с помощью так называемого цнкла Борна-Габера. Для хлорнда натрия этот цнкл нзображен в виде энтальпнйной днаграммы на рнсунке 76.

Крнсталлнческнй хлорнд иатрня (ионная решетка) образуется в результате реакцнн крнсталлнческого иатрня и газообразного хлора:

$$Na\ (к) + 1/2\,Cl_2\ (г) = NaCl\ (к);\ \Delta H^\circ_{f,298} = -411{,}1\ кДж/моль$$

Образование NaCl нз простых веществ можно также представнть в внде последовательных стадий получення нз крнсталлнческого натрня н газообразного молекулярного хлора газообразных ионов Na^+ н Cl^-:

$$Na\ (к) \xrightarrow[\Delta H^\circ_{возг\ Na} = 108{,}3\ кДж/моль]{возгонка\ (атомнзацня)} Na\ (г) \xrightarrow[\Delta H^\circ_{иониз\ Na} = 495{,}8\ кДж/моль]{нонизация} Na^+\ (г);$$

$$Cl_2\ (г) \xrightarrow[1/2\Delta H^\circ_{дисс\ Cl_2} = 121\ кДж/моль]{днссоцнацня\ (атомнзацня)} Cl\ (г) \xrightarrow[\Delta H^\circ_{эл.\ ср\ Cl} = -351{,}4\ кДж/моль]{присоедниение\ электрона} Cl^-\ (г)$$

н последующего нх взаимодействня с образованнем NaCl:

$$Na^+\ (г) + Cl^-\ (г) = NaCl\ (к);\ \Delta H_{NaCl} = -U_{NaCl}$$

Согласно закону Гесса

$$U^\circ_{NaCl} = -\Delta H^\circ_{NaCl} = -\Delta H^\circ_{f,\ NaCl} + \Delta H^\circ_{возг\ Na} + $$
$$+ 1/2\,\Delta H^\circ_{дисс\ Cl_2} + \Delta H^\circ_{иониз\ Na} + \Delta H^\circ_{эл.\ ср\ Cl}$$

Подставляя цифровые значення, получнм

$$U^\circ_{NaCl} = 785{,}1\ кДж/моль$$

Об этом же непосредственно свндетельствует энтальпийная днаграмма (рнс. 76).

Энергню ионной крнсталлнческой решетки можно вычнслнть также по нзвестным энтальпиям образовання ионного соедннення н энтальпиям образовання составляющих его ионов:

$$NaCl\ (к) = Na^+\ (г) + Cl^-\ (г);$$
$$U^\circ = \Delta H^\circ_{f,\ Na^+} + \Delta H^\circ_{f,\ Cl^-} - \Delta H^\circ_{f,\ NaCl}$$

Согласно значениям ΔH°_f (см. табл. 14) энергия крнсталлнческой решеткн NaCl составляет $U = 783{,}6$ кДж/моль.

1. Вычислите энергию кристаллической решетки KF, пользуясь: а) циклом Борна-Габера; б) энтальпиями образования начальных и конечных реагентов.

2. Почему энтальпия сублимации кристаллического O_2 (7,3 кДж/моль) почти в 68 раз меньше энтальпии распада молекул O_2 на атомы (493,6 кДж/моль)?

3. Вычислите энтальпию распада на атомы молекулы NaCl и кристалла NaCl:

$$NaCl\ (г) = Na\ (г) + Cl\ (г);$$
$$NaCl\ (к) = Na\ (г) + Cl\ (г)$$

Объясните значительное различие в энергии химической связи в молекуле и кристалле хлорида натрия исходя из их строения. Какое агрегатное состояние — газовое или кристаллическое — более характерно для NaCl в обычных условиях?

4. Энергия разрыва связи между атомами углерода графита в слое составляет 715 кДж/моль, а между слоями — 17 кДж/моль. Как согласуются эти данные со строением графита? Почему графит применяется как смазочный материал?

5. Вычислите энергию ионной связи в кристалле NaCl по известной энергии кристаллической решетки.

Решение. В кристалле NaCl каждый ион Na^+ октаэдрически окружен шестью ионами Cl^- и наоборот. Следовательно, средняя энергия ионной связи составляет $783,6 : 6 = 130,6$ кДж/моль.

6. Энергия кристаллической решетки диоксида кремния равна 1874 кДж/моль. Вычислите среднюю энергию связи Si—O.

7. Вычислите энтальпию следующих фазовых превращений:

$$H_2O\ (к) = H_2O\ (г) \qquad C\ (алмаз) = C\ (г)$$
$$Ag\ (к) = Ag\ (г) \qquad I_2\ (к) = 2I\ (г)$$

Энтальпия (теплота) гидратации ионов. Растворение ионного соединения можно представить в виде двух стадий: разрушение кристаллической решетки на свободные ионы и гидратация ионов. Тогда согласно закону Гесса тепловой эффект (энтальпию) растворения $\Delta H_{раств}$ можно представить в виде алгебраической суммы энергии (энтальпии) разрушения кристаллической решетки $\Delta H_{реш}$ и энтальпии гидратации ионов $\Delta H_{гидр}$:

$$\Delta H_{раств} = \Delta H_{реш} + \Delta H_{гидр}$$

или

$$\Delta H_{гидр} = \Delta H_{раств} - \Delta H_{реш}$$

Энергия кристаллической решетки известна для многих ионных соединений; теплоту растворения веществ можно определить экспериментально. При расчете по указанному уравнению находят суммарное значение энтальпии гидратации катиона и аниона. Энтальпию гидратации данного иона определяют по известной энтальпии гидратации иона противоположного знака. Энтальпия гидратации зависит от заряда и размера гидратируемого иона. В ряду ионов с однотипной электронной конфигурацией энтальпия гидратации возрастает с уменьшением размера иона, например (рис. 77):

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
r, нм	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165
$\Delta H_{гидр}$, кДж/моль	−531,4	−422,6	−338,9	−313,8	−280,3

и увеличением заряда иона, например:

	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
r, нм	0,098	0,074	0,057
$\Delta H_{гидр}$, кДж/моль	−422,6	−1953,9	−4694,5

Разрушение кристаллической решетки на свободные ионы — процесс эндотермический ($\Delta H_{реш} > 0$), гидратация ионов — процесс экзотермический ($\Delta H_{гидр} < 0$).

Энтальпия (теплота) гидратации ионов оценивается количеством теплоты, которая выделяется при переходе 1 моль ионов из вакуума в водный раствор.

В зависимости от соотношения значений $\Delta H_{реш}$ и $\Delta H_{гидр}$ тепловой эффект растворения может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Например, растворение кристаллического гидроксида калия сопровождается выделением теплоты, а нитрата калия — поглощением теплоты. Вычислим тепловой эффект растворения гидроксида калия и нитрата калия по следующим данным:

	KOH	KNO_3
$\Delta H_{реш}$, кДж/моль	790,5	684,5

	K^+	OH^-	NO_3^-
$\Delta H_{гидр}$, кДж/моль	−338,9	−510,5	−309,6

В случае растворения KOH тепловой эффект составляет

$$\Delta H_{раств} = 790{,}5 \text{ кДж/моль} + [-338{,}9 \text{ кДж/моль} + (-510{,}5 \text{ кДж/моль})] = -58{,}9 \text{ кДж/моль}$$

А в случае растворения KNO_3

$$\Delta H_{раств} = 684{,}5 \text{ кДж/моль} + [-338{,}9 \text{ кДж/моль} + (-309{,}6 \text{ кДж/моль})] = 36{,}0 \text{ кДж/моль}$$

Растворение кристаллического гидроксида калия сопровождается выделением теплоты, так как на разрушение кристаллической решетки KOH затрачивается меньше энергии (790,5 кДж/моль), чем ее выделяется при гидратации ионов K^+ (−338,9 кДж/моль) и ионов OH^- (−510,5 кДж/моль). Наоборот, растворение кристаллического нитрата калия — процесс эндотермический, так как на разрушение его кристаллической решетки затрачивается больше энергии (684,5 кДж/моль), чем выделяется при гидратации ионов K^+ и NO_3^- (309,6 кДж/моль).

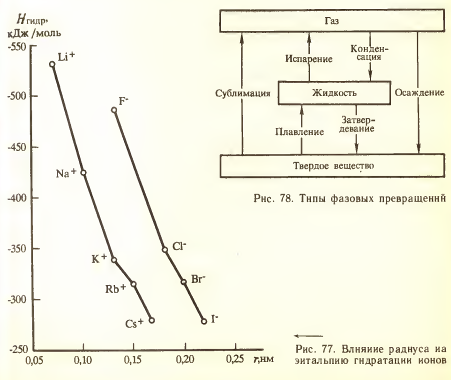


Рис. 78. Типы фазовых превращений

Рис. 77. Влияние радиуса на энтальпию гидратации ионов

Пример. Растворение Na_2SO_4 сопровождается выделением теплоты:

$$Na_2SO_4\ (к) + aq \rightarrow Na_2SO_4 \cdot aq;\ \Delta H = -2{,}9\ кДж,$$

в то время как при растворении кристаллогидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ происходит поглощение теплоты:

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O\ (к) + aq \rightarrow Na_2SO_4\ (р);\ \Delta H = 78{,}7\ кДж$$

а) Какова теплота гидратации Na_2SO_4? б) Чем объяснить, что растворение одних солей сопровождается выделением теплоты, других — поглощением?

Решение. а) Процесс растворения безводной соли можно представить в виде двух стадий: гидратация соли и растворение кристаллогидрата:

$$Na_2SO_4\ (к) + 10H_2O\ (ж) = Na_2SO_4 \cdot 10H_2O\ (к);\ \Delta H_{гидр}$$

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O\ (к) + nH_2O\ (ж) = Na_2SO_4\ (р) + (n+10)\ H_2O\ (ж);\ \Delta H_1$$

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O\ (к) + (n+10)\ H_2O\ (ж) = Na_2SO_4\ (р) + (n+10)\ H_2O\ (ж);$$

$$\Delta H_{гидр} + \Delta H_1 = \Delta H_2;$$

$$\Delta H_{гидр} = \Delta H_2 - \Delta H_1 = -2{,}9 - 78{,}4 = -81{,}6\ кДж$$

б) См. текст.

1. Вычислите энтальпию гидратации $CaCl_2$, если энтальпия растворения этой соли и кристаллогидрата $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ равна соответственно 75,2 кДж/моль и 19,1 кДж/моль.

2. Почему сублимация кристаллического хлорида натрия

$$NaCl\ (к) = NaCl\ (г)$$

возможна лишь при высокой температуре (863 °C), а растворение

$$NaCl\ (к) = NaCl\ (р)$$

осуществляется при обычных условиях?

3. Вычислите ΔH°_{298} взаимодействия $CaCO_3$ с кислотой по следующим данным:

$$CaCO_3\ (к) = CaO\ (к) + CO_2\ (г);\ \Delta H^\circ_{298} = 160\ кДж;$$

$$CaO\ (к) + 2H^+\ (р) = Ca^{2+}\ (р) + H_2O\ (ж);$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -193\ кДж$$

4. Для получения металлов из сульфидных руд применяют окислительный обжиг, например:

$$Cu_2S\ (т) + O_2\ (г) = 2Cu\ (т) + SO_2\ (г);$$

$$HgS\ (т) + O_2\ (г) = Hg\ (ж) + SO_2\ (г)$$

Вычислите тепловой эффект этих реакций.

5. Пользуясь данными таблицы 14, приведите примеры фазовых превращений (см. рис. 78) и отвечающие им тепловые эффекты.

НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

ЭНТРОПИЯ

Одни процессы происходят самопроизвольно, другие — нет. Газ расширяется самопроизвольно, но самопроизвольно не сжимается. Горячее тело самопроизвольно охлаждается, но самопроизвольно не становится горячим. При нагревании бертолетова соль разлагается, но из кристаллического хлорида калия и газообразного кислорода она не образуется. Железо самопроизвольно корродирует, но само по себе из ржавчины не восстанавливается.

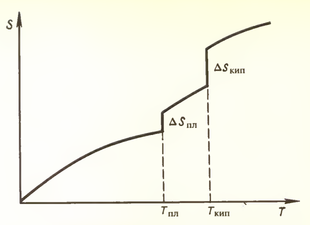


Рис. 79. Изменение энтропии вещества с повышением температуры

Как оценить возможность того или иного процесса? Большинство процессов представляет собой два одновременно происходящих явления: передачу энергии и изменение упорядоченности расположения частиц относительно друг друга. Передачу энергии характеризует изменение энтальпии ΔH. Изменение порядка в расположении упорядоченности частиц оценивается изменением энтропии ΔS. *Энтропия* — это мера беспорядка. На рисунке 79 показано изменение энтропии вещества при его нагревании. Резкое возрастание энтропии отвечает плавлению и кипению вещества, так как при этом происходит резкое изменение упорядоченности. При переходе системы из более упорядоченного в менее упорядоченное состояние энтропия возрастает ($\Delta S > 0$). В случае перехода системы из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное энтропия системы уменьшается ($\Delta S < 0$).

Вероятность различных состояний вещества (газ, кристаллическое, жидкое) можно описать как некоторое его свойство и количественно выразить значением энтропии S [в Дж/(К·моль)]. Энтропию веществ, как их ΔH_f°, принято относить к стандартным условиям. Значения S_{298}° некоторых веществ приведены в таблице 16.

1. Сравните значения стандартной энтропии воды в кристаллическом, жидком и газообразном состояниях (см. табл. 16). Чем объясняется различие значений S° вещества в разных агрегатных состояниях?

2. В каком состоянии — кристаллическом или аморфном (стеклообразном) — диоксид кремния SiO_2 имеет большее значение энтропии (см. табл. 16) и чем это обусловлено?

3. Объясните уменьшение энтропии в ряду O_3 (г) — O_2 (г) — O (г) (см. табл. 16).

Значениями энтропии веществ пользуются для установления изменения энтропии системы в результате соответствующих процессов. Так, для химической реакции

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} + ... = d\,\mathrm{D} + e\,\mathrm{E} + ...$$

Таблица 16. **Стандартная энтропия (S°_{298}) некоторых веществ**

Вещество	S°_{298}, Дж/К·моль	Вещество	S°_{298}, Дж/К·моль
Ag (к)	42,55	CaO (к)	39,7
AgBr (к)	107,1	Cl^- (р)	56,54
AgCl (к)	96,11	Cl_2 (г)	222,9
AgI (к)	115,5	CrO_3 (к)	71,96
Al (к)	28,35	Fe (к)	27,15
AlSb (к)	69,03	FeS (к)	60,29
$BaCO_3$ (к)	112	Ge (к)	31,1
$BaCl_2$ (к)	126	H^+ (р)	0,00
$Ba(NO_3)_2$ (к)	214	H_2 (г)	130,52
BaO (к)	78,3	HCl (г)	186,8
$BaCl_2$ (к)	65,7	HNO_3 (ж)	156,6
$BaSO_4$ (к)	132	H_3N (г)	192,6
C (алмаз)	2,368	H_2O (г)	188,72
C (графит)	5,740	H_2O (ж)	70,08
CO (г)	197,54	H_2O (к)	39,33
CO_2 (г)	213,68	H_2SO_4 (ж)	156,9
CH_4 (г)	186,19	KCl (к)	82,56
$CaCl_2$ (к)	113,6	$KClO_3$ (к)	142,97
$CaCO_3$ (к)	92,9	KOH (к)	79,32
$MgCO_3$ (к)	65,7	P (белый)	41,1
MgO (к)	26,9	P (красный)	22,8
N_2 (г)	199,9	Pb (к)	64,8
NH_4NO_3 (к)	151	S (г)	167,7
N_2H_4 (ж)	121,4	S_2 (г)	228,18
NO (г)	210,6	S_6 (г)	377
NO_2 (г)	240,2	S_8 (г)	444,2
N_2O_4 (ж)	209,3	SO_2 (г)	248,1
NaCl (к)	72,12	SO_3 (ж)	122,05
Na_2CO_3 (к)	136,4	Sb (к)	45,69
O (г)	160,95	Si (к)	18,82
O_2 (г)	205,04	SiO_2 (к)	42,7
O_3 (г)	238,8	SiO_2 (ст)	46,9
OH^- (р)	−10,86	Sn (к)	51,65
		ZnO (к)	43,64

изменение энтропии системы будет

$$\Delta S^\circ = (dS^\circ_D + eS^\circ_E + \ldots) - (aS^\circ_A + bS^\circ_B + \ldots)$$

Определим изменение энтропии в реакции окисления аммиака кислородом:

$$\underset{192,6}{4H_3N\ (г)} + \underset{205,0}{5O_2\ (г)} = \underset{210,6}{4NO\ (г)} + \underset{188,7}{6H_2O\ (г)}$$

$$\Delta S^\circ_{298} = (6 \cdot 188,7 + 4 \cdot 210,6) - (4 \cdot 192,6 + 5 \cdot 205,0) = 179,2\ \text{Дж/К}$$

Согласно уравнению реакции число молей продуктов больше, чем число молей исходных веществ, поэтому объем системы в результате реакции увеличивается, что и отражается в росте энтропии.

4. По данным таблицы 16 вычислите изменение энтропии в следующих реакциях:

$$1/2\,C\ (графит) + 1/2\,CO_2\ (г) = CO\ (г);$$

$$3/2\ H_2\ (г) + 1/2\ N_2\ (г) = H_3N\ (г);$$
$$Al\ (к) + Sb\ (к) = AlSb\ (к);$$
$$C\ (графит) + O_2\ (г) = CO_2\ (г)$$

Как влияет изменение объема системы на знак и значение ΔS реакции?

Возрастание энтропии в системе назовем *энтропийным фактором.* Этот фактор проявляется тем сильнее, чем выше температура. Количественно энтропийный фактор можно оценить произведением $T\Delta S$ и выразить в единицах энергии (Дж). Понижение энергии системы назовем *энтальпийным фактором.* Количественно эта тенденция системы выражается через тепловой эффект процесса, т. е. значением ΔH.

ЭНЕРГИЯ ГИББСА

В химических процессах проявляется действие двух прямо противоположных факторов — энтальпийного (ΔH) и энтропийного ($T\Delta S$). Суммарный эффект двух противоположных тенденций в процессах, протекающих при постоянных T и p, отражает изменение энергии Гиббса G:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Эта величина названа так в честь американского ученого Дж. Уилларда Гиббса (1839—1903) — одного из основоположников химической термодинамики.

Согласно $\Delta H = \Delta G - T\Delta S$ часть теплоты $T\Delta S$ идет на создание беспорядка (бесполезно рассеивается в окружающую среду) и поэтому не может быть использована для совершения работы; ее называют часто *связанной* энергией. Часть теплоты ΔG может быть использована для совершения работы, и поэтому энергию Гиббса часто называют также *свободной* энергией.

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности или невозможности осуществления процесса. Условием принципиальной возможности процесса является неравенство

$$\Delta G < 0$$

Иными словами, самопроизвольно протекают реакции, если энергия Гиббса в исходном состоянии системы больше, чем в конечном. Увеличение энергии Гиббса

$$\Delta G > 0$$

свидетельствует о невозможности самопроизвольного осуществления процесса в данных условиях. Если же

$$\Delta G = 0,$$

система находится в состоянии химического равновесия.

Энтальпийный и энтропийный факторы и направление процесса. В соответствии с уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

самопроизвольному протеканию процесса способствуют уменьшение энтальпии и увеличение энтропии системы, т. е. когда $\Delta H<0$ и $\Delta S>0$.

При других сочетаниях характера изменений H и S возможность процесса определяет либо энтальпийный, либо энтропийный фактор. Рассмотрим две следующие реакции:

$$CaO\ (к)+CO_2\ (г)=CaCO_3\ (к);$$
$$\Delta H^\circ_{298}=-178{,}0\ кДж;\ \Delta S^\circ_{298}=-160{,}48\ Дж/К;$$
$$\Delta G^\circ_{298}=-190{,}2\ кДж;$$
$$CaCO_3\ (к)=CaO\ (к)+CO_2\ (г);$$
$$\Delta H^\circ_{298}=178{,}0\ кДж;\ \Delta S^\circ_{298}=-160{,}48\ Дж/К;$$
$$\Delta G^\circ_{1500}=-62{,}72\ кДж$$

Первая реакция экзотермическая, протекает с уменьшением объема. Возможность этой реакции ($\Delta G<0$) определяется действием энтальпийного фактора, которое перекрывает противодействие энтропийного фактора (по абсолютному значению $|\Delta H|>|T\Delta S|$).

Вторая реакция эндотермическая, протекает с увеличением объема. Возможность этой реакции ($\Delta G<0$), наоборот, определяется энтропийным фактором. При высокой температуре энтропийный фактор перекрывает энтальпийный фактор (т. е. $|\Delta H|<|T\Delta S|$) и реакция протекает самопроизвольно.

Влияние температуры на направление реакции. Согласно уравнению

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$$

влияние температуры на ΔG определяется знаком и величиной ΔS. На рисунке 80 показана зависимость ΔG некоторых реакций от температуры.

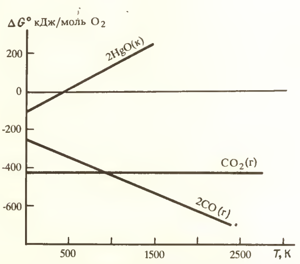


Рис. 80. Зависимость энергии Гиббса образования ряда оксидов от температуры

Если пренебречь влиянием T на значения ΔH и ΔS, то приведенная зависимость $\Delta G = f(T)$ является уравнением прямой, наклон которой определяется знаком ΔS. На рисунке 80 при $\Delta S > 0$ прямая идет вниз, при $\Delta S < 0$ — вверх.

Для реакции

$$2C \text{ (графит)} + O_2 \text{ (г)} = 2CO \text{ (г)}; \ \Delta S > 0,$$

протекающей с увеличением энтропии, повышение температуры приводит к увеличению отрицательного значения ΔG. Высокотемпературный режим благоприятствует протеканию процесса. Для реакции

$$2Hg \text{ (ж)} + O_2 \text{ (г)} = 2HgO \text{ (к)}; \ \Delta S < 0,$$

протекающей с уменьшением энтропии, с повышением температуры отрицательное значение ΔG уменьшается. Следовательно, в этом случае высокотемпературный режим препятствует протеканию процесса. При соответствующей температуре ΔG приобретает положительное значение, и тогда реакция должна протекать в обратном направлении. Как видно на рисунке 80, изменение знака ΔG для этой реакции достигается при 500 К. Выше этой температуры реакция протекает в обратном направлении:

$$2HgO \text{ (к)} = 2Hg \text{ (ж)} + O_2 \text{ (г)}; \ \Delta S > 0$$

Таким образом, при низкотемпературном режиме (до 500 К) ртуть окисляется кислородом, в то время как при высокотемпературном режиме (выше 500 К) оксид ртути распадается с выделением кислорода. Эти процессы можно использовать для получения кислорода в лаборатории.

Если же при протекании процесса энтропия системы не изменяется, то значение ΔG от температуры практически не зависит. Так, для реакции

$$C \text{ (графит)} + O_2 \text{ (г)} = CO_2 \text{ (г)}; \ \Delta S \cong 0$$

зависимость $\Delta G = f(T)$ на рисунке 80 выражается прямой, практически параллельной оси абсцисс.

Процессы, протекающие с уменьшением энтальпии ($\Delta H < 0$) и увеличением энтропии ($\Delta S > 0$), практически необратимы. В этом случае ΔG всегда будет иметь отрицательное значение, какую бы температуру ни применяли.

Необратимо протекает, например, реакция горения аммиака:

$$4H_3N \text{ (г)} + 3O_2 \text{ (г)} = 2N_2 \text{ (г)} + 6H_2O \text{ (г)};$$

$$\Delta H^\circ_{298} = -1266 \text{ кДж}; \ \Delta S^\circ_{298} = 147 \text{ Дж/К}$$

В этой реакции $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, т. е. как энтальпийный, так и энтропийный факторы способствуют протеканию реакции.

1. Первая стадия производства азотной кислоты — каталитическое окисление аммиака кислородом:

$$4H_3N \text{ (г)} + 5O_2 \text{ (г)} = 4NO \text{ (г)} + 6H_2O \text{ (г)}$$

Как изменяются в результате реакции энтальпия и энтропия системы? Является ли эта реакция обратимой?

2. В лаборатории кислород получают разложением бертолетовой соли:

$$2KClO_3\ (к) = 2KCl\ (к) + 3O_2\ (г)$$

Вычислите ΔH°_{298} и ΔS°_{298} и установите, относится ли эта реакция к обратимым.

3. Вычислите ΔH°_{298} и ΔS°_{298} реакции

$$4HCl\ (г) + O_2\ (г) = 2H_2O\ (г) + 2Cl_2\ (г)$$

При каких условиях окислительная активность сильнее выражена у: а) кислорода (прямая реакция); б) хлора (обратная реакция)?

4. Вычислите ΔH°_{298} и ΔS°_{298} реакции

$$BaO\ (к) + 1/2\ O_2\ (г) = BaO_2\ (к)$$

Как влияет температура на направление реакции? При каких температурных условиях реакция протекает в: а) прямом; б) обратном направлении? Каким образом эту систему можно использовать для получения кислорода и почему ее называют «кислородным насосом»? При какой приблизительно температуре в этой системе наблюдается равновесие ($\Delta H = T\Delta S$)?

5. Тетраоксид диазота и гидразин взаимодействуют по уравнению

$$N_2O_4\ (ж) + 2N_2H_4\ (ж) = 3N_2\ (г)$$

Объясните, почему смесь жидких N_2O_4 и N_2H_4 можно использовать в ракетных двигателях. Каково влияние на этот процесс энтальпийного ΔH и энтропийного $T\Delta S$ факторов?

6. Какой фактор — энтальпийный или энтропийный — определяет вероятность реакции: а) образования $MgCO_3$ из оксидов; б) термического распада $MgCO_3$ на оксиды?

7. При сгорании 1 моль гептана (компонент бензина) выделяется 4212 кДж теплоты. Возможен ли синтез гептана из CO_2 и H_2O? (При ответе учтите влияние энтальпийного и энтропийного факторов на возможность процессов.)

8. Равновесие реакции

$$CO_2\ (г) + C\ (графит) = 2CO\ (г)$$

ниже 400 °C практически смещено в сторону образования CO_2, выше 1000 °C — в сторону образования CO (рис. 81). Почему на стенках камер и дымоходов, через которые проходят продукты сгорания углеродсодержащего топлива, осаждается сажа?

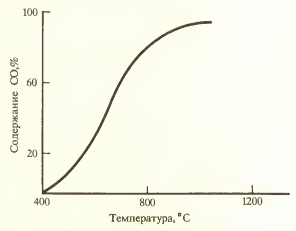


Рис. 81. Влияние температуры на состояние равновесия:
$CO_2\ (г) + C\ (к) \rightleftarrows 2CO\ (г)$

9. При плавлении вещества устанавливается равновесие кристалл $\rightleftarrows$ жидкость. Вычислите температуру плавления алюминия, если при плавлении поглощается $\Delta H_{пл} = 10,7$ кДж/моль теплоты, а энтропия увеличивается на $\Delta S_{пл} = 11,5$ Дж/(К·моль).

10. Вычислите температуру кипения алюминия, если скрытая теплота кипения равна: $\Delta H_{кип} = 293,9$ кДж/моль, а увеличение энтропии при кипении составляет $\Delta S_{кип} = 108,0$ Дж/(К·моль).

11. В каком направлении — вверх или вниз — пройдет прямая, описываемая уравнением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, на графике $\Delta G - T$ при: а) $\Delta S > 0$; б) $\Delta S < 0$?

Стандартная энергия Гиббса образования. Под стандартной энергией Гиббса образования ΔG_f° понимают изменение энергии Гиббса при реакции образования 1 моль вещества из простых в стандартном состоянии. Это определение подразумевает, что стандартная энергия Гиббса образования (как и ΔH_f°) простого вещества, устойчивого в стандартных условиях, равна нулю.

Изменение энергии Гиббса, как и изменение энтальпии и энтропии системы, не зависит от пути процесса. Поэтому для реакции вида

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} + \ldots = d\,\mathrm{D} + e\,\mathrm{E} + \ldots$$

изменение стандартной энергии Гиббса ΔG° равно разности между суммой стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции и суммой стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ:

$$\Delta G^\circ = (d\Delta G^\circ_{f,\,\mathrm{D}} + e\Delta G^\circ_{f,\,\mathrm{E}} + \ldots) - (a\Delta G^\circ_{f,\,\mathrm{A}} + b\Delta G^\circ_{f,\,\mathrm{B}} + \ldots)$$

Пользуясь значениями ΔG_f°, приведенными в таблице 17, вычислим ΔG° реакции

$$\begin{matrix} 4H_3N\ (г) & + 5O_2\ (г) & = 4NO\ (г) & + 6H_2O\ (г); \\ -16,7 & 0 & 86,6 & -228,6 \end{matrix}$$

$$\Delta G^\circ = (4\Delta G^\circ_{f,\,\mathrm{NO}} + 6\Delta G^\circ_{f,\,\mathrm{H_2O}}) - (4\Delta G^\circ_{f,\,\mathrm{H_3N}} + 5\Delta G^\circ_{f,\,\mathrm{O_2}});$$

$$\Delta G^\circ = [4(86,6) + 6(-228,6)] - [4(-16,7) + 5(0)] = -958,4 \text{ кДж}$$

При пользовании значениями стандартной энергии Гиббса критерием принципиальной возможности процесса в нестандартных условиях следует принять условие $\Delta G^\circ \ll 0$, а критерием принципиальной невозможности осуществления процесса — неравенство $\Delta G^\circ \gg 0$. Разумеется, если $\Delta G^\circ = 0$, то это вовсе не означает, что в реальных условиях система будет находиться в равновесии. Таким образом, во многих случаях значениями ΔG° можно пользоваться для приближенной оценки возможности и направления реакции.

1. Поскольку в состав азотной кислоты HNO_3 входят азот, водород и кислород, весьма заманчиво осуществить реакцию между азотом, кислородом и водой, воспользовавшись веществами, широко распространенными в природе:

$$2N_2\ (г) + 5O_2\ (г) + 2H_2O\ (ж) = 4HNO_3\ (ж)$$

Возможно ли получение азотной кислоты непосредственным взаимодействием азота, кислорода и воды? Ответ обоснуйте.

Таблица 17. **Стандартная энергия Гиббса образования ($\Delta G^\circ_{f,298}$) некоторых веществ**

Вещество	$\Delta G^\circ_{f,298}$, кДж/моль	Вещество	$\Delta G^\circ_{f,298}$, кДж/моль
Al (г)	288,7	H_2SO_4 (ж)	−814,2
Al^{3+} (р)	−490,5	K^+ (р)	−281,3
Al_2O_3 (к)	−1582	KCl (к)	−408,0
$Al_2(SO_4)_3$ (к)	−3101,0	$KClO_3$ (к)	−289,9
Ba^{2+} (р)	−561,1	KNO_3 (к)	−393,1
BaO (к)	−528,4	KOH (к)	−380,2
$BaCO_3$ (к)	−1139	Li^+ (р)	−276
$BaSO_4$ (к)	−1353,0	Mg^{2+} (р)	−455,1
C (алмаз)	2,833	$MgCO_3$ (к)	−1029,3
CH_4 (г)	−50,79	MgO (к)	569,6
CO (г)	−137,14	$MgSO_4$ (к)	−1158,7
CO_2 (г)	−394,38	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (к)	−2868
Ca^{2+} (р)	−553,0	N (г)	455,5
$Ca(AlO_2)_2$ (к)	−2210,0	NO (г)	86,58
$Ca(BO_2)_2$ (к)	−1924,2	NO_2 (г)	51,5
$CaCl_2$ (к)	−750,2	NO_3^- (р)	−111,7
$CaCO_3$ (к)	−1128,8	Na (г)	77,3
CaF_2 (к)	−1161,9	Na^+ (г)	575,6
CaO (к)	−604,2	Na^+ (р)	−262,1
$Ca(OH)_2$ (к)	−896,8	NaCl (к)	−384,0
Cl (г)	−105,3	NaOH (к)	−380,7
Cl^- (г)	−239,9	Na_2O (к)	−377,1
Cl^- (р)	−131,4	Na_2SO_4 (к)	−1266,8
Cs^+ (р)	−282,04	O (г)	231,8
CuO (к)	−129,4	O_3 (г)	−162,7
F^- (р)	−277,9	OH^- (р)	−157,4
H (г)	−203,3	Rb^+ (р)	−271,1
H^+ (р)	0	S (монокл.)	0,188
HBr (г)	−53,2	SO_2 (г)	−300,4
HCl (г)	−94,79	SO_3 (г)	−370,0
HF (г)	−272,8	SO_3 (ж)	−368,04
HI (г)	1,78	SO_4^{2-} (р)	−744,93
H_3N (г)	−16,7	$SrCO_3$ (к)	−1137,6
HNO_3 (ж)	−80,3	SrO (к)	−559,8
H_2O (г)	−228,61	ZnO (к)	−320,88
H_2O (ж)	−237,24	ZnO_2 (к)	−1042,8

2. Вычислите изменение энергии Гиббса при взаимодействии ионов H^+ и OH^-:

$$H^+ \text{ (р)} + OH^- \text{ (р)} = H_2O \text{ (ж)}$$

Почему для реакции растворов NaOH и HCl, KOH и HNO_3 значение ΔG°_{298} одинаково?

3. Вычислите ΔG°_{298} следующих реакций:

$$BaSO_4 \text{ (к)} = Ba^{2+} \text{ (р)} + SO_4^{2-} \text{ (р)}$$
$$MgSO_4 \text{ (к)} = Mg^{2+} \text{ (р)} + SO_4^{2-} \text{ (р)}$$
$$CaF_2 \text{ (к)} = Ca^{2+} \text{ (р)} + 2F^- \text{ (р)}$$
$$CaCl_2 \text{ (к)} = Ca^{2+} \text{ (р)} + 2Cl^- \text{ (р)}$$

Какие из солей — $MgSO_4$ или $BaSO_4$, $CaCl_2$ или CaF_2 — лучше растворяются в воде?

4. Сравните значения ΔG°_{298} следующих реакций:

$$2Mg\ (к) + O_2\ (г) + O_2\ (г) = 2MgO\ (к)$$
$$2Cu\ (к) + O_2\ (г) = 2CuO\ (к)$$

Какой из процессов наиболее вероятен? Какой вывод можно сделать о сравнительной химической активности меди и магния?

5. Вычислите ΔG°_{298} следующих реакций:

$$MgO\ (к) + CO_2\ (г) = MgCO_3\ (к)$$
$$BaO\ (к) + CO_2\ (г) = BaCO_3\ (к)$$
$$CaO\ (к) + CO_2\ (г) = CaCO_3\ (к)$$
$$SrO\ (к) + CO_2\ (г) = SrCO_3\ (к)$$

а) Каков характер изменения основных свойств (усиления, ослабления) в ряду $MgO - CaO - SrO - BaO$?

б) Расположите карбонаты в ряд по их термической устойчивости.

6. Сравните химическую активность щелочных металлов по значениям ΔG°_{298} реакции

$$M\ (к) + H_2O\ (ж) = M^+\ (р) + OH^-\ (р) + {}^1/_2\,H_2\ (г)$$

7. Вычислите ΔG°_{298} реакций Al_2O_3 (к) и B_2O_3 (к) с CaO (к) с образованием $Ca(AlO_2)_2$ (к) и $Ca(BO_2)_2$ (к) соответственно.

Какой из оксидов — Al_2O_3 или B_2O_3 — проявляет кислотные свойства в большей степени? Как это согласуется с положением бора и алюминия в периодической системе?

8. Вычислите ΔG°_{298} реакций Al_2O_3 (к) с SO_3 (к) и Na_2O (к). Какие свойства — основные или кислотные — преобладают у Al_2O_3 в указанных реакциях?

9. Какой из оксидов азота и при каких условиях образуется прямым синтезом из простых веществ? Почему не образуются остальные оксиды азота? (При ответе учтите действие энтальпийного и энтропийного факторов на направление реакции.)

10. Почему кристаллы имеют дефекты в расположении частиц (атомов, ионов, молекул)? Чем объясняется нестехиометричность кристаллических соединений?

Решение. Возможность самопроизвольного образования дефектов определяется соотношением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$. Нарушение идеального порядка в расположении частиц требует затраты энергии $\Delta H > 0$. Поэтому при $T = 0$ К, так как $T\Delta S = 0$, $\Delta G = \Delta H$ дефекты образоваться не могут и должна реализоваться полная структурная упорядоченность. При повышении температуры достигается $T\Delta S > \Delta H$ и $\Delta G < 0$, т. е. становится возможным самопроизвольный процесс нарушения кристаллической решетки. Таким образом, при $T > 0$ К в любом кристалле неизбежно протекают процессы, приводящие к беспорядку, в том числе и в расположении частиц. Иными словами, большая или меньшая неупорядоченность в расположении частиц в кристалле, нестехиометричность его состава — проявление фундаментального закона природы — действия энтропийного фактора (см. с. 105).

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

СОСТОЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Большинство химических реакций обратимо, т. е. протекают одновременно в противоположных направлениях. Рассмотрим обратимую реакцию

$$2H_2O\ (г) + O_2\ (г) \rightleftarrows 2H_2O\ (г);\ \Delta H < 0;\ \Delta S < 0$$

Протекание реакции в прямом направлении сопровождается выделением теплоты ($\Delta H < 0$) и уменьшением энтропии ($\Delta S < 0$), т. е.

движущей силой процесса является энтальпийный фактор. Протекание реакции в обратном направлении сопровождается поглощением теплоты ($\Delta H > 0$) и возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$), т. е. движущей силой процесса является энтропийный фактор.

Когда действие этих двух противоположно действующих факторов уравновешивается:

$$\Delta H = T\Delta S, \text{ т. е. } \Delta G = 0,$$

наступает химическое равновесие. При химическом равновесии протекают и прямая, и обратная реакции, т. е. химическое равновесие является *динамическим*. При этом *скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции*.

После наступления равновесия концентрации веществ (исходных и продуктов) при данных условиях остаются неизменными. Эти концентрации называют *равновесными*. Состояние равновесия характеризует константа равновесия. Для реакции

$$a\,\mathrm{A} + b\,\mathrm{B} \rightleftarrows d\,\mathrm{D} + e\,\mathrm{E}$$

в состоянии равновесия выполняется соотношение

$$K = \frac{[\mathrm{D}]^d\,[\mathrm{E}]^e}{[\mathrm{A}]^a\,[\mathrm{B}]^b},$$

где K — константа равновесия; [A], [B], [D], [E] — равновесные концентрации веществ A, B, D, E; a, b, d, e — показатели степени, в которую возводится концентрация данного вещества, численно равны коэффициентам перед формулами веществ в уравнении реакции.

Значения констант равновесия K находят путем расчета или на основании экспериментальных данных. По значению констант равновесия можно судить о направлении и глубине протекания процесса при исходном соотношении концентраций реагирующих веществ, о максимально возможном выходе продукта реакции при тех или иных условиях. При $K > 1$ в равновесной смеси преобладают продукты реакции, при $K < 1$ — исходные реагенты.

Сравним константы равновесия двух реакций (при 700 K):

$$\mathrm{H_2\ (г) + Cl_2\ (г) \rightleftarrows 2HCl(г)};\quad \mathrm{H_2\ (г) + I_2\ (г) \rightleftarrows 2HI\ (г)};$$

$$K_{700} = \frac{[\mathrm{HCl}]^2}{[\mathrm{H_2}]\ [\mathrm{Cl_2}]} = 2{,}3\cdot 10^8;\quad K_{700} = \frac{[\mathrm{HI}]^2}{[\mathrm{H_2}]\ [\mathrm{I_2}]} = 50{,}1$$

Очевидно, глубина протекания реакции водорода и хлора значительнее, чем реакции водорода и иода.

Влияние на константу равновесия температуры. Константа химического равновесия зависит от природы реагентов и от температуры. Она связана с изменением стандартной энергии Гиббса химической реакции ΔG° уравнением:

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K,\quad K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

Большим отрицательным значением ΔG° ($\Delta G^\circ \ll 0$) отвечают большие значения K ($K \gg 1$), т. е. в равновесной смеси преобладают продукты взаимодействия.

При больших положительных значениях ΔG° ($\Delta G^\circ \gg 0$) в равновесной смеси преобладают исходные реагенты ($K \ll 1$). Из уравнения

$$K = e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}}$$

видно, что константа равновесия очень чувствительна к изменению температуры. Для эндотермических процессов повышение температуры отвечает увеличению константы равновесия, для экзотермических — ее уменьшению. Константа равновесия не зависит от давления (если оно не очень велико).

Зависимость константы равновесия от энтальпии и энтропии процесса свидетельствует о влиянии на нее природы реагентов.

Смещение химического равновесия. Состояние химического равновесия сохраняется при данных условиях любое время. При изменении же условий равновесие нарушается. Влияние, оказываемое на равновесную систему каким-либо внешним воздействием (изменение концентрации реагентов, давления, температуры), можно предсказать, пользуясь *принципом Ле Шателье*. Согласно этому принципу, *если находящаяся в равновесии система подвергается внешнему воздействию, равновесие смещается в таком направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия.* При нагревании равновесие смещается в сторону эндотермического процесса, при повышении давления — в сторону процесса, идущего с уменьшением объема.

Изучение химического равновесия имеет большое значение как для теоретических исследований, так и для решения практических задач. Определяя положение равновесия для различных температур и давлений, можно выбрать наиболее благоприятные условия проведения химического процесса. При окончательном выборе условий проведения процесса учитывают также их влияние на его скорость. Необходимы такие условия (смещение химического равновесия), чтобы достигался максимально возможный выход продукта при наибольшей скорости процесса его образования.

1. Составьте выражение для константы равновесия следующих реакций:

$$CuO\ (к) + H_2\ (г) \rightleftarrows Cu\ (к) + H_2O\ (г)$$
$$CO\ (г) + H_2O\ (ж) \rightleftarrows H_2\ (г) + CO_2\ (г)$$

Решение. CuO и Cu — твердые вещества, а H_2O — жидкость, поэтому их концентрации в выражение K не включаются:

$$K = \frac{[H_2O]}{[H_2]}; \qquad K = \frac{[H_2]\ [CO_2]}{[CO]}$$

2. Составьте выражения для константы равновесия следующих реакций:

$$CuO\ (к) + H_2\ (г) \rightleftarrows Cu\ (к) + H_2O\ (г)$$
$$PbO\ (к) + 2CO\ (г) \rightleftarrows Pb\ (к) + 2CO_2\ (г)$$
$$3H_2\ (г) + N_2\ (г) \rightleftarrows 2NH_3\ (г)$$
$$CaO\ (к) + CO_2\ (г) \rightleftarrows CaCO_3\ (к)$$

3. В таблице 18 приведены экспериментальные данные по исследованию равновесия

$$2NO_2\ (г) \rightleftarrows N_2O_4\ (г)$$

Таблица 18. **Исходные и равновесные концентрации (моль/л) NO_2 и N_2O_4 в системе $2NO_2$ (г) $\rightleftarrows$ N_2O_4 (г) при 100 °С**

Номер опыта	Начальные концентрации		Равновесные концентрации	
	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$
1	$3\cdot10^{-2}$	0,0	$2{,}43\cdot10^{-2}$	$0{,}28\cdot10^{-2}$
2	$2\cdot10^{-2}$	0,0	$1{,}72\cdot10^{-2}$	$0{,}14\cdot10^{-2}$
3	0,0	$2\cdot10^{-2}$	$3{,}10\cdot10^{-2}$	$0{,}45\cdot10^{-2}$

В первых двух опытах в сосуд был введен NO_2, в третьем опыте — N_2O_4. Вычислите константу равновесия рассматриваемой реакции K_{373}.

4. Составьте выражение константы равновесия и вычислите ее значение для реакции

$$2SO_2\ (г) + O_2\ (г) = 2SO_3\ (г),$$

если равновесные концентрации равны: $[SO_2] = 0{,}12$ моль/л, $[O_2] = 0{,}06$ моль/л и $[SO_3] = 0{,}04$ моль/л.

Решение.

$$K = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2\,[O_2]} = \frac{0{,}04^2}{0{,}12^2\cdot0{,}06} = 1{,}85$$

5. Вычислите K_{723} реакции

$$H_2\ (г) + I_2\ (г) = 2HI\ (г);\ \Delta H^\circ_{298} = -9{,}4\ кДж,$$

если равновесные концентрации равны: $[H_2] = 0{,}065\cdot10^{-3}$ моль/л, $[I_2] = 1{,}065\cdot10^{-3}$ моль/л и $[HI] = 1{,}87\cdot10^{-3}$ моль/л.

Сравните значение K_{723} и K_{698} (54,44). Как влияет понижение температуры на значение K рассматриваемой реакции и чем это объясняется?

6. Водяной газ получают при пропускании водяного пара через раскаленный кокс при 800 °С:

$$C\ (т) + H_2O\ (г) = CO\ (г) + H_2\ (г)$$

Составьте выражение константы равновесия K и вычислите ее значение, если равновесные концентрации равны: $[CO] = 5{,}66\cdot10^{-2}$ моль/л, $[H_2] = 5{,}66\cdot10^{-2}$ моль/л и $[H_2O] = 2\cdot10^{-1}$ моль/л.

7. Составьте выражение константы равновесия реакции

$$CO\ (г) + H_2O\ (г) \rightleftarrows CO_2\ (г) + H_2\ (г);\ \Delta H^\circ_{298} = 41\ кДж$$

Как влияет повышение температуры на состояние равновесия в этой системе, если константа равновесия имеет следующие значения: при 300 °С $K_{573} = 24{,}1$; при 600 °С $K_{873} = 2{,}7$?

Какой режим — низко- или высокотемпературный — следует предусмотреть при разработке технологического режима производства водорода восстановлением водяных паров оксидом углерода (II)?

8. Объясните следующие экспериментальные факты. В закрытом сосуде со смесью 1 моль N_2 и 3 моль H_2 при температуре 300 °С и давлении 300 кПа по прошествии некоторого времени было обнаружено 0,3 моль N_2, 0,9 моль H_2 и 1,4 моль H_3N, и это количество веществ во времени не изменялось. Составьте уравнение реакции в расчете на 2 моль H_3N. Вычислите константу равновесия рассматриваемого процесса.

9. По данным рисунка 82 вычислите константу равновесия синтеза иодоводорода из простых веществ. Сравните степень осуществления синтеза HI и HCl, если константа равновесия синтеза HCl при той же температуре равна: $K = 0{,}6\cdot10^{15}$.

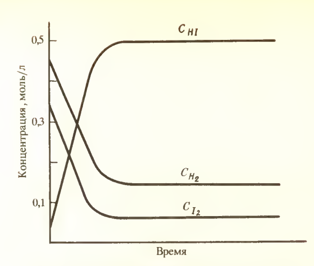


Рис. 82. Изменение концентрации продукта реакции (HI) и исходных веществ (H_2, I_2) по мере приближения системы к равновесию

10. В закрытый сосуд объемом 1 л введена при температуре 2000°С и атмосферном давлении смесь 1 моль H_2 и 0,05 моль O_2. По достижении в системе равновесия в сосуде содержалось 0,994 моль H_2O, 0,006 моль H_2 и 0,003 моль O_2. Вычислите константу химического равновесия данной реакции и сделайте предположение о степени ее осуществления.

11. Константа равновесия реакции

$$N_2\ (г) + O_2\ (г) = 2NO\ (г);\ \Delta H^\circ_{298} = 180{,}5\ кДж;$$

$$K = \frac{[NO]^2}{[N_2]\ [O_2]}$$

в зависимости от температуры имеет следующие значения:

T, °С	25	2000	2100
K	$1 \cdot 10^{-30}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$

Почему с повышением температуры K увеличивается? Почему при обычной температуре оксид азота (II) не образуется?

Среди вредных выбросов движущихся автомобилей имеются оксиды азота. Объясните образование NO, имея в виду, что при сгорании топлива в цилиндре автомобиля температура достигает 2100 °С.

12. Укажите направление смещения равновесия в следующих реакциях при изменении: а) температуры; б) давления. (В случае затруднения с ответом вычислите и определите знаки ΔH, ΔS по данным таблицы 14, 16.)

$$3H_2\ (г) + N_2\ (г) = 2H_3N\ (г)$$
$$SO_2\ (г) + {}^1/_2\, O_2\ (г) = SO_3\ (г)$$
$$CaCO_3\ (к) = CaO\ (к) + CO_2\ (г)$$
$$NO\ (г) + {}^1/_2\, O_2\ (г) = NO_2\ (г)$$
$$CO_2\ (г) + C\ (к) = 2CO\ (г)$$
$$C\ (к) + O_2\ (г) = CO_2\ (г)$$
$$CO\ (г) + {}^1/_2 O_2\ (г) = CO_2\ (г)$$
$$2H_2\ (г) + O_2\ (г) = 2H_2O\ (ж)$$
$$SO_3\ (г) + H_2O\ (ж) = H_2SO_4\ (р)$$

$$4FeS_2\ (к) + 11O_2\ (г) = 2Fe_2O_3\ (к) + 8SO_2\ (г)$$
$$CO_2\ (г) + H_2O\ (ж) = H_2CO_3\ (р)$$
$$SO_2\ (г) + H_2O\ (ж) = H_2SO_3\ (р)$$
$$CaCO_3\ (к) + 2HCl\ (р) = CaCl_2\ (р) + CO_2\ (г) + H_2O\ (ж)$$
$$4H_3N\ (г) + 5O_2\ (г) = 4NO\ (г) + 6H_2O\ (г)$$
$$3NO_2\ (г) + H_2O\ (ж) = 2HNO_3\ (р) + NO\ (г)$$
$$2N_2O_4\ (ж) + 2H_2O\ (ж) + O_2\ (г) = 4HNO_3\ (ж)$$

ИОНИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВ В РАСТВОРЕ

Константа ионизации веществ в растворе. Распад вещества в растворе на ионы — процесс обратимый. Поэтому его можно охарактеризовать с помощью константы равновесия.

В этом случае константа равновесия характеризует ионизацию вещества в растворе, поэтому ее называют *константой ионизации*. Очевидно, чем больше константа ионизации, тем более ионизировано соединение. Поскольку константа равновесия от концентрации не зависит, константа ионизации дает более общую характеристику силы электролита, чем степень ионизации.

Составим выражение константы ионизации азотистой кислоты:

$$HNO_2 + H_2O \rightleftarrows OH_3^+ + NO_2^-;$$

$$K = \frac{[OH_3^+]\ [NO_2^-]}{[HNO_2]\ [H_2O]}$$

В разбавленных растворах концентрация воды — величина практически постоянная. Поэтому произведение $K \cdot [H_2O]$ также величина постоянная; K_a — это *константа ионизации кислоты*:

$$K_a = \frac{[OH_3^+]\ [NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

или $HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$:

$$K_a = \frac{[H^+]\ [NO_2^-]}{[HNO_2]} = 6{,}9 \cdot 10^{-4};\ pK_a = 3{,}16$$

(Индекс a происходит от английского слова acid — кислота.)

Для характеристики силы кислоты часто вместо K_a применяют отрицательный десятичный логарифм ее численного значения

$$pK_a = -\lg K_a$$

(p — начальная буква датского слова potenz — математическая степень). Константу ионизации кислоты можно определить экспериментально по изменению электрической проводимости раствора.

Очевидно, что, чем сильнее кислота, тем ее константа ионизации больше (табл. 19). Для слабых кислот значения pK_a положительны и чем слабее кислота, тем больше величина pK_a. Для сильных кислот величины pK_a отрицательны.

Многоосновные кислоты ионизируются ступенчато, и каждая ступень ионизации характеризуется своим значением константы ионизации K_a и pK_a, например:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-;$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+]\ [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7{,}25 \cdot 10^{-3};\ pK_{a1} = 2{,}12;$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-};$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+]\ [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}31 \cdot 10^{-8};\ pK_{a2} = 7{,}20;$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-};$$

$$K_{a3} = \frac{[H^+]\ [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 1{,}26 \cdot 10^{-12};\ pK_{a3} = 11{,}9$$

Для неорганических кислородсодержащих кислот первая, вторая и третья константы ионизации находятся в соотношении примерно равном $1 : 10^{-5} : 10^{-10}$. Первый ион водорода отрывается от молекулы кислоты легче, а последующие все труднее, так как возрастает отрицательный заряд кислотного остатка.

Сила кислородсодержащих кислот зависит от строения молекулы. Формулу кислородсодержащих кислот в общем виде можно записать $ЭО_m(OH)_n$, имея в виду, что в их молекулах имеются связи Н—О—Э и Э=0. Как показывают исследования, сила кислот

Таблица 19. **Классификация кислородсодержащих кислот по силе в водных растворах**[1]

Тип кислоты	Кислота	K_a	pK_a	Сила кислоты
$Э(OH)_n$	$HBrO$	$2{,}06 \cdot 10^{-9}$	8,7	Очень слабые
	$HClO$	$3{,}2 \cdot 10^{-8}$	7,5	
	HIO	$2{,}3 \cdot 10^{-11}$	10,64	
	H_3AsO_3	$6 \cdot 10^{-10}$	9,2	
	H_3BO_3	$5{,}8 \cdot 10^{-10}$	9,24	
	H_4SiO_4	$2 \cdot 10^{-10}$	9,7	
	H_6TeO_6	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$	7,7	
$ЭО(OH)_n$	$HClO_2$	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	1,97	Слабые
	HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$	3,4	
	H_2CO_3	$1{,}32 \cdot 10^{-4}$	3,88	
	H_2SO_3	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	1,87	
	H_3AsO_4	$6{,}46 \cdot 10^{-3}$	2,19	
	H_3PO_4	$7{,}25 \cdot 10^{-3}$	2,12	
	H_5IO_6	$3{,}1 \cdot 10^{-2}$	1,57	
$ЭО_2(OH)_n$	$HBrO_3$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,7	Сильные
	$HClO_3$		~ -1	
	HIO_3	$1{,}7 \cdot 10^{-1}$	0,77	
	HNO_3	$4{,}36 \cdot 10$	$-1{,}64$	
	H_2MnO_4	$\sim 10^{-1}$	~ 1	
	H_2SO_4	$1 \cdot 10^{3}$	-3	
$ЭО_3(OH)_n$	$HClO_4$	$2 \cdot 10^{2}$	~ -10	Очень сильные
	$HMnO_4$		$-2{,}3$	

[1] В таблице приведены значения K_a первой ступени ионизации кислот.

практнческн не завнсит от n (чнсла ОН-групп), но заметно возрастает с увелнченнем m (чнсла несвязанных в ОН-группы атомов кнслорода, т. е. со связямн Э=0). По первой ступенн нонизацнн кнслоты типа $Э(OH)_n$ относятся к очень слабым ($K_{a1}=10^{-8}—10^{-11}$, $pK_{a1}=7—10$), тнпа $ЭO(OH)_n$ — к слабым ($K_{a1}=10^{-2}—10^{-4}$, $pK_{a1}=1{,}5—4$), тнпа $ЭO_2(OH)_n$ — к сильным н тнпа $ЭO_3(OH)_n$ — к очень сильным (табл. 19).

Резкое возрастание силы в ряду кислот с увеличеннем m можно объясннть оттягнваннем электронной плотностн от связн Н—О на связь Э=0.

С увеличеннем степенн окнслення центрального атома Э нзмененне состава образуемых нм кнслородсодержащнх кнслот отвечает увеличенню m, напрнмер: H_2SO_3 н H_2SO_4; HNO_2 н HNO_3. Поэтому с увелнченнем степенн окнслення центрального атома снла кнслот обычно возрастает, напрнмер:

$\overset{+1}{HClO}$	$\overset{+3}{HClO_2}$	$\overset{+5}{HClO_3}$	$\overset{+7}{HClO_4}$
$Cl(OH)$	$ClO(OH)$	$ClO_2(OH)$	$ClO_3(OH)$
$pK_a=7{,}50$	$pK_a=1{,}97$	$pK_a=-1$	$pK_a=\sim-10$

В этом проявляется общая закономерность: с увелнчением степенн окнслення элемента в ряду его гидроксндов основные свойства ослабевают, кнслотные — уснлнваются, напрнмер:

$\overset{+2}{Mn}(OH)_2$	$\overset{+3}{Mn}(OH)_3$	$\overset{+4}{Mn}(OH)_4$	$H_2\overset{+6}{Mn}O_4$	$H\overset{+7}{Mn}O_4$
основание средней силы	основание слабое	амфотерное соединение	кислота сильная	кислота очень сильная

О снле основаннй можно судить по значению константы нонизацнн основаннй (табл. 20), которую обозначают K_b. (Индекс b пронсходнт от англнйского слова base — основанне.) Из сравнення K_b гндроксндов LiOH ($K_b=6{,}75\cdot10^{-1}$, $pK_b=0{,}17$) н NaOH ($K_b=5{,}9$, $pK_b=-0{,}77$) вндно, что второе основанне снльнее.

1. Сила кислот — производиых фосфора — характеризуется следующими констаитами иоиизации:

H_3PO_4	H_3PO_3	H_3PO_2
фосфориая кислота	фосфористая кислота	фосфориоватистая кислота
K_{a1} $7{,}1\cdot10^{-3}$	$3{,}1\cdot10^{-2}$	$5{,}9\cdot10^{-2}$
pK_{a1} 2,15	1,51	1,23

Почему все три кислоты являются кислотами средией силы?

Ответ. Кислоты отиосятся к кислотам типа $ЭO(OH)_n$. Об этом свидетельствует их строеиие:

H—O, OH, P, H—O, O H—O, H, P, H—O, O H—O, H, P, H, O

Таблица 20. **Константы ионизации оснований (К)**

Основание	Формула	K
Гидроксид алюминия	$Al(OH)_3$	(III) $1{,}38\cdot10^{-9}$
Гидроксид аммония	NH_4OH	$6{,}3\cdot10^{-5}$
Гидроксид бария	$Ba(OH)_2$	(II) $2{,}3\cdot10^{-1}$
Гидроксид ванадия (III)	$V(OH)_3$	(III) $8{,}3\cdot10^{-12}$
Гидроксид железа (II)	$Fe(OH)_2$	(II) $1{,}3\cdot10^{-4}$
Гидроксид железа (III)	$Fe(OH)_3$	(II) $1{,}82\cdot10^{-11}$ (III) $1{,}35\cdot10^{-12}$
Гидроксид лития	$LiOH$	$6{,}8\cdot10^{-1}$
Гидроксид магния	$Mg(OH)_2$	(II) $2{,}5\cdot10^{-3}$
Гидроксид марганца (II)	$Mn(OH)_2$	(II) $5{,}0\cdot10^{-4}$
Гидроксид меди (II)	$Cu(OH)_2$	(II) $3{,}4\cdot10^{-7}$
Гидроксид натрия	$NaOH$	$5{,}9$
Гидроксид свинца	$Pb(OH)_2$	(I) $9{,}6\cdot10^{-4}$ (II) $3{,}0\cdot10^{-8}$
Гидроксид стронция	$Sr(OH)_2$	(II) $1{,}50\cdot10^{-1}$
Гидроксид хрома (III)	$Cr(OH)_3$	(III) $1{,}02\cdot10^{-10}$
Гидроксид цинка	$Zn(OH)_2$	(II) $4\cdot10^{-5}$

2. Приведите константы и показатели ионизации кислот:

H_3BO_3	H_6TeO_6	H_4SiO_4	
HNO_3	$HClO_3$	$HBrO_3$	HIO_3
H_2SeO_3	H_2SO_3	H_2CO_3	
H_2SO_4	H_2MnO_4	H_2CrO_4	H_2SeO_4
$HMnO_4$	$HBrO_4$	$HClO_4$	

Как классифицируются эти кислоты по силе и чем это объясняется?

3. Объясните характер изменения силы кислот в ряду H_4SiO_4—H_3PO_4—H_2SO_4—$HClO_4$. В обоснование ответа приведите константы и показатели ионизации этих кислот.

4. Как изменяется сила кислот в ряду $HBrO$—$HBrO_2$—$HBrO_3$—$HBrO_4$?

5. Как объяснить, что фторсерная кислота HSO_3F сильнее, чем серная H_2SO_4?

6. Почему в растворе фосфорной кислоты ионы PO_4^{3-} практически отсутствуют?

Константа устойчивости комплексов. Об устойчивости комплексов можно судить по значениям констант равновесия реакций их образования или распада на комплексообразователь и лиганды в растворе. Эти константы равновесия называются соответственно *константой устойчивости комплекса* и *константой нестойкости комплекса.* Понятно, что константа устойчивости $K_у$ — величина, обратная константе нестойкости $K_н$:

$$K_у = 1/K_н$$

Если к раствору ионов цинка (II) добавить аммиак, то устанавливаются следующие равновесия:

$$Zn^{2+} + NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)^{2+};\ K_1 = \frac{[Zn(NH_3)^{2+}]}{[Zn^{2+}]\ [NH_3]} = 1{,}5\cdot10^2;\ \lg K_1 = 2{,}18;$$

$$Zn(NH_3)^{2+} + NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)_2^{2+};\ K_2 = \frac{[Zn(NH_3)_2^{2+}]}{[Zn(NH_3)^{2+}]\ [NH_3]} = 1{,}8\cdot 10^2;\ \lg K_2 = 2{,}25;$$

$$Zn(NH_3)_2^{2+} + NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)_3^{2+};\ K_3 = \frac{[Zn(NH_3)_3^{2+}]}{[Zn(NH_3)_2^{2+}]\ [NH_3]} = 2{,}0\cdot 10^2;\ \lg K_3 = 2{,}31;$$

$$Zn(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)_4^{2+};\ K_4 = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn(NH_3)_3^{2+}]\ [NH_3]} = 0{,}9\cdot 10^2;\ \lg K_4 = 1{,}96$$

Здесь K_1, K_2, K_3, K_4 — ступенчатые константы устойчивости четырех комплексов. Если перемножить эти константы, то получим $K_у$ — константу устойчивости комплекса $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$:

$$K_у = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn^{2+}]\ [NH_3]^4} = 5{,}01\cdot 10^8;\ \lg K_у = 8{,}70;$$

$$K_у = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4;$$

$$\lg K_у = \lg K_1 + \lg K_2 + \lg K_3 + \lg K_4 = +2{,}18 + 2{,}25 + 2{,}31 + 1{,}96 = 8{,}70$$

Общие константы устойчивости некоторых комплексов приведены в таблице 21.

1. Составьте выражение константы равновесия реакции

$$Zn(OH)_2\ (т) + 2OH^- = Zn(OH)_4^{2-}$$

Каковы выражения и значение общей константы устойчивости тетрагидроксоцинкат-иона? (См. табл. 21.)

Таблица 21. **Общие константы устойчивости комплексов**

Комплекс	$K_у$	$\lg K_у$
Аммиачные		
$Ag(NH_3)_2^+$	$1{,}74\cdot 10^7$	7,27
$Cd(NH_3)_6^{2+}$	$3{,}63\cdot 10^6$	6,56
$Co(NH_3)_6^{3+}$	$2{,}45\cdot 10^4$	4,39
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$1{,}07\cdot 10^{12}$	12,03
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	$1{,}02\cdot 10^8$	8,01
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	$5{,}01\cdot 10^8$	8,7
Гидроксидные		
$Ag(OH)_2^-$	$1{,}00\cdot 10^4$	4,0
$Al(OH)_4^-$	$1{,}00\cdot 10^{33}$	33,0
$Cr(OH)_4^-$	$7{,}94\cdot 10^{29}$	29,9
$Cu(OH)_4^{2-}$	$3{,}63\cdot 10^{14}$	14,56
$Fe(OH)_4^{2-}$	$3{,}63\cdot 10^8$	8,56
$Zn(OH)_4^{2-}$	$5{,}02\cdot 10^{17}$	17,70
Иодидные		
BiI_4^-	$8{,}91\cdot 10^{14}$	14,95
HgI_4^{2-}	$6{,}76\cdot 10^{29}$	29,83
Роданидные		
$Co(CNS)_4^{2-}$	$5{,}12\cdot 10^{-1}$	−0,309
$Fe(CNS)_4^{2-}$	$3{,}39\cdot 10^4$	4,53
Фторидные		
AlF_6^{3-}	$4{,}68\cdot 10^{20}$	20,67
FeF_6^{3-}	$1{,}26\cdot 10^{16}$	16,10
Хлоридные		
$AgCl_2^-$	$1{,}1\cdot 10^5$	5,04
$ZnCl_4^{2-}$	10^{-1}	−1,0
Тиосульфатные		
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$2{,}88\cdot 10^{13}$	13,46
$Cu(S_2O_3)_2^{3-}$	$1{,}86\cdot 10^{12}$	12,27
Цианидные		
$Ag(CN)_2^-$	$7{,}08\cdot 10^{19}$	19,85
$Au(CN)_2^-$	$2\cdot 10^{38}$	38,3
$Fe(CN)_6^{4-}$	$7{,}94\cdot 10^{36}$	36,9
$Fe(CN)_6^{3-}$	$7{,}94\cdot 10^{43}$	43,9

2. При добавлении аммиака к раствору, содержащему ионы Ag^+, устанавливаются два равновесия:

$$Ag^+ + H_3N \rightleftarrows Ag(NH_3)^+$$
$$Ag(NH_3)^+ + H_3N \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+$$

Составьте выражение константы равновесия этих ступеней. Вычислите общую константу устойчивости иона $Ag(NH_3)_2^+$, если ступенчатые константы равны: $K_1 = 2{,}09 \cdot 10^3$, $K_2 = 8{,}32 \cdot 10^3$.

3. Сравните устойчивость комплексов:

а) $Ag(NH_3)_2^+$ $Ag(CN)_2^-$ $Ag(OH)_2^-$ $AgCl_2^-$
б) $ZnCl_4^{2-}$ $Zn(OH)_4^{2-}$ $Zn(NH_3)_4^{2+}$

4. Для удаления бромида серебра, оставшегося после проявления фотопленки, т. е. для закрепления фотоизображения, применяют гипосульфит $Na_2S_2O_3 \cdot 3H_2O$ (тиосульфат натрия). Составьте уравнение реакции AgBr и $Na_2S_2O_3$, имея в виду образование тиосульфатного комплекса серебра. Приведите выражение общей константы устойчивости этого комплекса и по данным таблицы 21 оцените его устойчивость.

5. Закончите следующие уравнения реакций:

$AgNO_3 + NH_3 \rightarrow$	$NiCl_2 + NH_3 \rightarrow$
$AgCl + KCl \rightarrow$	$CdCl_2 + NH_3 \rightarrow$
$AgCN + KCN \rightarrow$	$BiI_3 + KI \rightarrow$
$Ag_2O + KOH \rightarrow$	$Cr_2(SO_4)_3 + KOH$ (изб) $\rightarrow$

(Правильность составленных формул комплексов можно проверить по таблицам 11 и 21.)

6. При постепенном приливании к раствору сулемы $HgCl_2$ раствора KI вначале образуется ярко-красный осадок HgI_2, а затем осадок растворяется за счет образования бесцветного иона HgI_4^{2-}. Составьте уравнения реакций образования и растворения осадка.

7. Если к раствору соли цинка, например $ZnSO_4$, прилить раствор: а) KOH; б) KCN, то образующийся вначале осадок растворяется. Какие при этом происходят реакции? Составьте их уравнения.

8. Составьте уравнения реакций: а) $FeCl_2$; б) $NiCl_2$ — с недостатком и избытком раствора цианида калия.

9. На основании анализа реакций, рассмотренных в упражнениях 1, 6, 7, 8, объясните, почему ряд нерастворимых в воде оксидов, гидроксидов, галогенидов, цианидов растворяется в растворах соответственно гидроксидов, цианидов, галогенидов щелочных металлов.

Автопротолиз. Водородные соединения с полярной связью в жидком состоянии распадаются на ионы за счет протолиза — отщепления протона от одной молекулы и присоединения к другой. Состояние равновесия при автопротолизе характеризует константа равновесия, называемая *константой автопротолиза*.

Рассмотрим самоионизацию воды:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows OH_3^+ + OH^-,$$

или

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-;$$

$$K_{298} = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8 \cdot 10^{-16}, \ pK = 15{,}76$$

Как видно из значения константы нонизацни, вода в обычных условиях ионнзирована крайне мало. Поэтому можно считать, что концентрация воды $[H_2O]$ — величина постоянная; она равна

$$\frac{1000\ \text{г/л}}{18\ \text{г/моль}} = 55{,}56\ \text{моль/л}$$

Уравнение для константы ионизации воды можно записать следующим образом:

$$K[H_2O] = [H^+]\ [OH^-]$$

Произведение для данной температуры постоянно, например для 25 °C:

$$K\ [H_2O] = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}56 = 10^{-14}$$

Обозначим произведение $K\ [H_2O] = K_w$. Следовательно,

$$K_w = [H^+]\ [OH^-] = 10^{-14}$$

Величина K_w называется *ионным произведением воды* н является постоянной не только для чистой воды, но и для разбавленных водных растворов любых веществ. С повышением температуры K_w увеличивается, с понижением — уменьшается. Однако для расчетов, относящнхся к комнатной температуре, можно во всех случаях принимать $K_w = 10^{-14}$, или $-\lg K_w = pK_w = 14$.

Ионное произведенне воды весьма важная велнчина, так как позволяет для любого водного раствора найтн концентрацию H^+ при известной концентрации OH^-, н наоборот. Введем обозначения:

$-\lg\ [H^+] = pH$	$-\lg\ [OH^-] = pOH$
водородный показатель	гндроксндный показатель

Поскольку $[H^+]\ [OH^-] = K_w = 10^{-14}$, то $pK = pH + pOH = 14$. Для чистой воды концентрацня ионов H^+ равна концентрации ионов OH^-, т. е. среда нейтральная:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = 10^{-7}\ \text{моль/л};\ pH = pOH = 7$$

Если концентрация ионов H^+ больше 10^{-7} моль/л и, следовательно, концентрация OH^--ионов меньше 10^{-7} моль/л, то раствор будет кнслым:

$$pH < 7;\ pOH > 7$$

Наоборот, щелочная среда соответствует концентрации нонов OH^- больше 10^{-7} моль/л при концентрации ионов H^+ меньше этого значения:

$$pH > 7;\ pOH < 7$$

Нейтральная среда:	$pH = 7$;	$pOH = 7$.
Кислая среда:	$pH < 7$;	$pOH > 7$.
Щелочная среда:	$pH > 7$;	$pOH < 7$.

Значения pH некоторых растворов приведены в таблице 22.

Таблица 22. **Кислотность некоторых растворов**

Раствор	pH	Раствор	pH
Раствор HCl (1 моль/л)	0,0	Пот	6,0
Желудочный сок	1,0—1,5	Дождевая вода	6,5
Лимонный сок	2,1	Молоко	6,9
Апельсиновый сок	2,8	Слюна	6,9
Яблоко	2,5—3,7	Чистая вода (24 °С)	7,0
Вино	3,5	Слезы	7,0
Щавель	3,74	Кровь	7,4
Томатный сок	4,1	Водопроводная вода	7,5
Редька	5,3	Раствор питьевой соды	8,5
Черный кофе	5,0	Известковая вода	10,5
Картофель	5,9	Нашатырный спирт	11,9
Моча	6,0	Раствор NaOH (1 моль/л)	14,0

Аналогично можно вывести ионные произведения и для других жидких веществ: аммиака (при температуре —33,4 °С):

$$2H_3N \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-;\ [NH_4^+]\ [NH_2^-] = K_s;\ pK_s = 22;$$

сульфата водорода:

$$2H_2SO_4 \rightleftarrows SO_4H_3^+ + HSO_4^-;\ [SO_4H_3^+]\ [HSO_4^-] = K_s;\ pK_s = 3;$$

фторида водорода:

$$2HF \rightleftarrows FH_2^+ + F^-;\ [FH_2^+]\ [F^-] = K_s;\ pK_s = 11,7$$

1. Покажите, как взаимосвязаны pH, pOH, pK_w.

2. Определите pH раствора с концентрацией ионов H^+ 0,015 моль/л.
Решение. $pH = -\lg[H^+] = -\lg[0,015] = -\lg 1,5\cdot 10^{-2} = -\lg 1,5 - -\lg 10^{-2} = -0,18 + 2 = 1,82$.

3 Какова концентрация ионов H^+ и pH среды, если концентрация OH^--ионов равна: а) 10^{-9} моль/л; б) 10^{-3} моль/л?

4. Найдите концентрацию ионов H^+ в растворе с pH 3,8.
Решение. $pH = -\lg[H^+] = 3,8$; $\lg[H^+] = -3,8$; $-3,8 = -4 + 0,2$; $[H^+]$ = антилогарифм $(-3,8)$ = антилогарифм 0,20·антилогарифм (-4) = $= 1,6\cdot 10^{-4}$ моль/л.

5. Какова концентрация ионов H^+ и OH^-, если pH раствора 4,3?

6. Яблочный сок имеет pH 3,0. Какова концентрация ионов водорода в нем?

7. В образце воды метиловый желтый принимает желтую окраску, а метиловый красный — красную (табл. 23). В каких пределах находится значение pH воды?

Таблица 23. **Некоторые кислотно-основные индикаторы**

Индикатор	Окраска	Интервал pH изменения окраски
Метиловый желтый	Красная — желтая	2,9—4,0
Метиловый оранжевый	Красная — желтая	3,1—4,0
Метиловый красный	Красная — желтая	4,2—6,2
Лакмус	Красная — синяя	5,0—8,0
Фенолфталеин	Бесцветная — красная	8,2—10,0
Ализариновый желтый	Светло-желтая — темно-оранжевая	10,0—12,0

8. Какова концентрация ионов H^+ следующих растворов: а) лимонный сок; б) слюна; в) кровь; г) раствор питьевой соды; д) черный кофе? Для расчета используйте данные таблицы 22. Укажите, какой из этих растворов кислый, какой — основной.

РАВНОВЕСИЕ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Константа равновесия. Рассмотрим процессы, в которых наряду с реагентами в газовом состоянии участвуют реагенты в твердом или жидком состоянии, не образующие друг с другом твердых растворов. Концентрации насыщенных паров жидких и твердых веществ (газовая фаза) при данной температуре — величины постоянные. Вследствие этого их концентрации можно включить в константу равновесия. Так, для реакции термической диссоциации карбоната кальция

$$CaCO_3\ (к) \rightleftarrows CaO\ (к) + CO_2\ (г);$$
$$K = [CO_2],\ \text{или}\ K_p = p_{CO_2}$$

Отсюда видно, что при равновесии концентрация диоксида углерода при каждой данной температуре — величина постоянная, не зависящая от содержания $CaCO_3$ и CaO. Следовательно, в замкнутой системе при данной температуре карбонат кальция будет разлагаться до тех пор, пока p_{CO_2} не достигнет определенного значения.

Произведение растворимости. Рассмотрим гетерогенную систему — насыщенный раствор малорастворимого соединения, находящийся в равновесии с твердой фазой. Если малорастворимое соединение K_mA_n распадается на катионы K^{n+} и анионы A^{m-} то между твердой фазой и раствором установится равновесие:

$$K_mA_n\ (к) \rightleftarrows mK^{n+}\ (р) + nA^{m-}\ (р)$$

При равновесии в насыщенный раствор переходит в единицу времени столько ионов, сколько их вновь возвращается в осадок. Это равновесие характеризуется константой равновесия, которую называют *произведением растворимости* ПР:

$$\text{ПР} = [K^{n+}]^m\ [A^{m-}]^n;\ p\text{ПР} = -\lg \text{ПР}$$

Таким образом, в насыщенном растворе малорастворимого соединения произведение концентраций его ионов в степени стехиометрических коэффициентов при данной температуре есть величина постоянная.

Произведения растворимости некоторых малорастворимых соединений приведены в таблице 24.

Произведение растворимости характеризует растворимость вещества: чем больше ПР, тем больше растворимость. Так, согласно данным таблицы 24 в ряду AgCl—AgBr—AgI растворимость при 25 °С уменьшается.

В насыщенном при 25 °С растворе AgCl одновременно находится $\sqrt{1,78\cdot10^{-10}} = 1,33\cdot10^{-5}$ моль/л Ag^+ и Cl^-, а в растворе AgI концентрации ионов Ag^+ и I^- составляют всего $\sqrt{8,3\cdot10^{-17}} = 0,91\cdot10^{-9}$ моль/л.

Из понятия ПР вытекает условие образования и растворения осадков. Когда $[K^{n+}]^m\ [A^{m-}]^n = \text{ПР}$, система находится в равновесии. Если же $[K^{n+}]^m\ [A^{m-}]^n > \text{ПР}$ или $[K^{n+}]^m\ [A^{m-}]^n < \text{ПР}$, то наступает новое состояние равновесия, приводящее в первом случае к выпадению осадка, во втором — к его растворению. Иными словами, труднорастворимый электролит выпадает в осадок, когда произведение концентраций его ионов в растворе становится больше значения ПР, например в случае AgCl, когда $[Ag^+]\ [Cl^-] > \text{ПР}$. Этого можно достигнуть прибавлением избытка электролита, содержащего ионы Ag^+ или Cl^-. Такой прием используется для наиболее полного осаждения веществ.

Таблица 24. **Произведение растворимости некоторых малорастворимых в воде соединений при 25 °С**

Соединение	ПР	рПР = −lg ПР
$AgCl$	$1{,}78\cdot10^{-10}$	9,75
$AgBr$	$5{,}3\cdot10^{-13}$	12,28
AgI	$8{,}3\cdot10^{-17}$	16,08
$AgCN$	$1{,}4\cdot10^{-16}$	15,84
$AlPO_4$	$5{,}75\cdot10^{-19}$	18,24
$BaCO_3$	$5{,}1\cdot10^{-9}$	8,29
$BaSO_4$	$1{,}1\cdot10^{-10}$	9,97
$CaCO_3$	$4{,}8\cdot10^{-9}$	8,32
CaF_2	$4{,}0\cdot10^{-11}$	10,40
$Ca_3(PO_4)_2$	$2{,}0\cdot10^{-29}$	28,70
$CaSO_4$	$9{,}1\cdot10^{-6}$	5,04
CuS	$6{,}3\cdot10^{-36}$	35,20
$Mg(OH)_2$	$6{,}0\cdot10^{-12}$	12,6
PbS	$2{,}5\cdot10^{-27}$	26,60
$Zn(OH)_2$	$1{,}2\cdot10^{-17}$	16,92

Растворение осадка происходит тогда, когда произведение концентраций его ионов в растворе станет меньше значения ПР, т. е. в нашем примере, когда $[Ag^+]\ [Cl^-] < ПР$. Этого можно достигнуть, связывая один из ионов, посылаемых осадком в раствор, в какое-либо другое соединение.

1. Напишите выражение ПР для $Ca_3(PO_4)_2$. Каково значение ПР этой соли?

2. Какова концентрация ионов Ca^{2+} и F^- в насыщенном растворе CaF_2 при 25 °С?

Решение. При растворении в воде CaF_2 распадается на ионы:

$$CaF_2 \rightleftarrows Ca^{2+} + 2F^-$$

Согласно таблице 24 для этой соли $ПР = 4{,}0\cdot10^{-11}$, $рПР = 10{,}40$. При растворении 1 моль CaF_2 образуется 1 моль Ca^{2+} и 2 моль F^-. Запишем: концентрация ионов Ca^{2+} — $[Ca^{2+}] = x$, концентрация ионов F^- — $[F^-] = 2x$, тогда $ПР = [Ca^{2+}]\ [F^-]^2 = x(2x)^2 = 4{,}0\cdot10^{-11}$, $4x^3 = 4{,}0\cdot10^{-11}$, $x = 3{,}4\cdot10^{-4}$ моль/л. Следовательно, $[Ca^{2+}] = 3{,}4\cdot10^{-4}$ моль/л, а $[F^-] = 6{,}8\cdot10^{-4}$ моль/л.

3. Будет ли образовываться осадок при сливании растворов $Pb(NO_3)_2$ с концентрацией $4{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л и K_2SO_4 с концентрацией $5{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л? Объем каждого из растворов 1 л.

4. Будет ли образовываться осадок при прибавлении к 0,5 л раствора с концентрацией $3{,}0\cdot10^{-2}$ моль/л $Pb(NO_3)_2$ и 0,5 л раствора с концентрацией $3{,}0\cdot10^{-3}$ моль/л KCl?

5. Как изменяется растворимость в ряду: а) $CaSO_4$—$SrSO_4$—$BaSO_4$; б) $Be(OH)_2$—$Mg(OH)_2$—$Ca(OH)_2$—$Sr(OH)_2$—$Ba(OH)_2$?

6. На какой реакции основано удаление бромида серебра при «закреплении» изображений на фотоматериале? Объясните растворение соли, используя представление о произведении растворимости и смещении химического равновесия.•

7. При действии раствора NaI на раствор, содержащий ионы $Ag(NH_3)_2^+$, наблюдается образование желтого осадка. При действии же раствора $NaCl$ (той же концентрации и объема) осадок не образуется. Сравните ПР хлорида и иодида серебра и объясните наблюдаемое.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

О принципиальной осуществимости процесса судят по значению изменения энергии Гиббса системы. Однако оно ничего не говорит о реальной возможности протекания реакции в данных условиях, не дает представления о скорости и механизме процесса. Например, реакция взаимодействия оксида азота (II) с кислородом

$$2NO\ (г) + O_2\ (г) = 2NO_2\ (г);\ \Delta G^\circ_{298} = -70\ кДж$$

проходит очень быстро при комнатной температуре. (Ее легко наблюдать в лаборатории по появлению окраски.) А реакция

$$2H_2\ (г) + O_2\ (г) = 2H_2O\ (г);\ \Delta G^\circ_{298} = -458\ кДж,$$

характеризующаяся более значительным уменьшением энергии Гиббса, в обычных условиях практически не протекает. Смесь водорода с кислородом сохраняется при комнатной температуре без заметного взаимодействия очень длительное время, но в присутствии катализатора или при 700 °C процесс протекает практически мгновенно (со взрывом).

Таким образом, для управления химическим процессом необходимо знать закономерности его протекания во времени, т. е. его скорость.

Скорость химической реакции зависит от числа элементарных актов реакции, происходящих в единицу времени в единице объема (в случае гомогенной реакции) или на единице поверхности раздела фаз (в случае гетерогенной реакции). Скорость реакции обычно характеризуют изменением концентрации какого-либо из исходных или конечных продуктов реакции в единицу времени.

О скорости реакции можно судить также по скорости изменения какого-либо свойства системы, например окраски, электрической проводимости, давления и т. д.

Если в моменты времени τ_1 и τ_2 концентрации одного из исходных веществ равны c_1 и c_2, то среднюю скорость $\bar{v}$ в интервале времени τ_1 и τ_2 можно выразить так:

$$\bar{v} = \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

Поскольку речь идет об убыли концентрации исходного вещества, изменение концентрации берется со знаком минус. Если скорость оценивается увеличением концентрации одного из продуктов реакции, то изменение берется со знаком плюс.

Энергия и энтропия активации. Рассмотрим взаимодействие газообразных веществ A_2 и B_2:

$$A_2\ (г) + B_2\ (г) = 2AB\ (г)$$

При химической реакции происходит разрыв химических связей в исходных веществах и образование химических связей в продуктах

реакции. Для этого необходимо, чтобы реагирующие частицы столкнулись и объединились в так называемый *активированный комплекс*:

A B | + | A B	⟶	A---B ¦ ¦ A---B	⟶	A—B + A—B
исходные реагенты		активированный комплекс		конечные продукты

В активированном комплексе связи A—B начинают образовываться одновременно с разрывом связей A—A и B—B. Активированный комплекс существует очень короткое время (порядка 10^{-13} с), и его распад приводит к появлению продуктов реакции.

Вероятность того, что при столкновении молекул образуется активированный комплекс и произойдет реакция, зависит от энергии сталкивающихся молекул. Реагируют только те из них, энергия которых для этого достаточна. Такие молекулы называются *активными*. Необходимую для перехода вещества в состояние активированного комплекса энергию называют *энергией активации* E_a.

Энергетические изменения в реагирующей системе можно представить схемой, которая изображена на рисунке 83. Здесь ось абсцисс характеризует ход реакции:

[исходное состояние] → [переходное состояние] → [конечное состояние]

По оси ординат отложена энергия системы. Исходное состояние имеет энергию $H_{нач}$, конечное — $H_{кон}$. Разность энергий начального и конечного состояний системы равна тепловому эффекту реакции ΔH.

Энергия активированного комплекса (переходное состояние) выше энергии начального и конечного состояний системы. Таким образом, энергия активации — это своеобразный энергетический барьер, который отделяет исходные вещества от продуктов реакции.

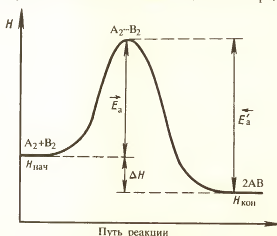


Рис. 83. Энергетическая схема хода реакции $A_2 + B_2 = 2AB$

Обратная реакция — превращение AB в газообразные A_2 и B_2 — также протекает через образование активированного комплекса $A_2 ... B_2$. Но значение энергии активации в этом случае иное, чем при синтезе AB.

Как видно из рисунка 83, затраченная на активацию молекул энергия затем, при образовании продуктов реакции, полностью или частично выделяется. Если при распаде активированного комплекса выделится энергии больше, чем это необходимо для активирования молекул, то реакция экзотермическая, в противном случае — эндотермическая.

Энергетические барьеры ограничивают протекание реакций. Благодаря этому многие в принципе возможные реакции ($\Delta G < 0$) задерживаются или практически не протекают. Так, дерево, бумага, уголь, нефть, различные ткани способны окисляться и гореть в воздухе. Причина, по которой они не загораются сами собой в обычных условиях (при невысоких температурах), заключается в значительной энергии активации соответствующих реакций.

Кроме энергии молекул, важным условием осуществления химической реакции является ориентация молекул в момент столкновения.

Для образования активированного комплекса и перераспределения электронной плотности из столкновений вида

$$\begin{matrix} A & & B \\ | & + & | \\ A & & B \end{matrix} \quad \text{и} \quad \begin{matrix} A \\ | \\ A \end{matrix} + B{-}B$$

первое наиболее благоприятное.

Таким образом, для осуществления реакции молекулы при столкновении должны быть определенным образом ориентированы и обладать достаточной энергией. Вероятность надлежащей ориентации при столкновении характеризуют с помощью энтропии активации ΔS_a.

Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции. Скорость реакции непосредственно зависит от числа молекул, обладающих энергией и ориентацией, необходимых для образования активированного комплекса, а следовательно, способных к химическому превращению. Очевидно, чем больше в системе таких молекул, тем скорость реакции больше.

Иными словами, скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ.

Большинство реакций состоит из ряда простых элементарных стадий, и поэтому в данном случае стехиометрические уравнения не показывают их механизм. В элементарном акте могут принимать участие лишь одна, две или три частицы. Скорость реакции определяет та стадия, которая имеет наименьшую скорость. Ее называют *лимитирующей стадией.*

Вероятность одновременного соударения взаимодействующих частиц пропорциональна произведению их концентраций. Для бимолекулярной реакции (стадии):

$$A + B = AB$$

скорость выражается в виде следующего кинетического уравнения:

$$v = kC_A C_B$$

Коэффициент пропорциональности k называется *константой скорости реакции.* Величина его равна скорости реакции, когда концентрации реагентов равны единице ($C_A = C_B = 1$ моль/л):

$$v = k$$

Влияние температуры на скорость реакции. Опытные данные подчиняются правилу Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10 °С скорость реакции увеличивается примерно в 2—4 раза. При этом согласно уравнению для k следует, что чем больше энергия активации, тем значительнее влияние температуры на скорость реакции.

Зависимость скорости реакции от температуры, энергии активации и энтропии активации определяется следующим выражением для константы скорости реакции:

$$k = Ze^{-\frac{E_a}{RT}} e^{\frac{\Delta S}{R}}$$

где Z — в первом приближении множитель, отражающий общее число столкновений между взаимодействующими частицами в единицу времени; T — абсолютная температура; R — молярная газовая постоянная; e — основание натуральных логарифмов.

Вероятность того, что столкнувшиеся молекулы будут иметь достаточную энергию взаимодействия, пропорциональна $e^{-\frac{E_a}{RT}}$. Вероятность же их нужной ориентации в момент соударения пропорциональна $e^{\frac{\Delta S_a}{R}}$.

Из уравнения для k видно, что, поскольку T входит в показатель степени, скорость химической реакции очень чувствительна к изменению температуры. Например, при повышении температуры на 100 °С скорость реакции

$$H_2\ (г) + I_2\ (г) = 2HI\ (г)$$

возрастает примерно в 1000 раз.

Столь сильное влияние температуры на скорость реакции объясняется тем, что повышение температуры обычно приводит к увеличению числа активных частиц в арифметической прогрессии и скорости реакции в геометрической прогрессии. Этот факт следует из закона распределения частиц по энергии (рис. 84). На рисунке 84

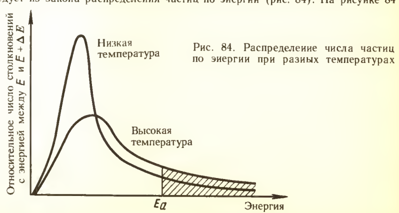


Рис. 84. Распределение числа частиц по энергии при разных температурах

доля частиц с энергией, большей энергии активации $E_а$, показана штриховкой. Доля частиц, имеющих энергию большую, чем $E_а$, обычно мала, но быстро растет с повышением температуры.

Изучение скоростей реакций позволяет выяснить механизм сложных химических превращений. Это в свою очередь создает перспективы для нахождения путей управления химическим процессом, т. е. его скоростью и направлением. Выяснение кинетики реакций позволяет осуществить математическое моделирование реакций, происходящих в химических аппаратах, и с помощью электронно-вычислительной техники решить задачи оптимизации и автоматизации химико-технологических процессов.

1. Ниже приведены значения ΔG_f° некоторых соединений:

	NO (г)	NO_2 (г)	N_2H_4 (ж)	C_6H_6 (ж)	CS_2 (ж)	O_3 (г)
ΔG_f°, кДж/моль	86,6	51,5	149,2	124,5	64,4	162,7

Почему, несмотря на положительные значения энергии Гиббса образования, эти соединения в обычных условиях вполне устойчивы и не распадаются на простые вещества (например, бензол — на углерод и водород)?

2. Почему энергии активации прямой и обратной реакций отличаются (см. рис. 83)?

3. Какой тип энергетических схем реакций на рисунке 85 соответствует реакции: а) образования оксида азота (II) из простых веществ; б) распада оксида азота (II) на простые вещества? Как соотносятся значения теплового эффекта и энергии активации прямой и обратной реакций?

4. Объясните влияние температуры на состояние химического равновесия исходя из представления об энергии активации прямой и обратной реакций.

Решение. Повышение температуры приводит к возрастанию скорости как прямой, так и обратной реакции. Однако энергии активации прямой и обратной реакций отличаются: для эндотермического процесса энергия активации больше, чем для экзотермического (см. рис. 83). Поэтому согласно

$$k = Ze^{-\frac{E_a}{RT}} e^{\frac{\Delta S_a}{R}}$$

возрастание скорости эндотермической реакции оказывается значительно больше, чем для экзотермической реакции. Это приводит к возрастанию равновесных концентраций продуктов эндотермического процесса. При понижении температуры справедливы обратные рассуждения.

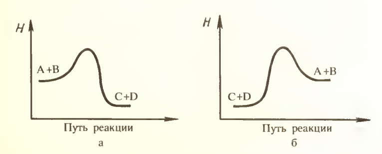


Рис. 85. Энергетическая диаграмма экзотермической *(а)* и эндотермической *(б)* реакций

МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В зависимости от природы реагирующих веществ и условий их взаимодействия в элементарных актах реакций могут принимать участие атомы, молекулы, радикалы или ионы. Свободными радикалами являются электронейтральные частицы, которые можно представить как осколки молекул, например $\cdot OH$ (осколок от H_2O), $\cdot NH_2$ (осколок от H_3N), $\cdot SH$ (осколок от H_2S) и т. д. К свободным радикалам относятся и свободные атомы.

Свободные радикалы чрезвычайно реакционноспособны, а энергия активации радикальных реакций очень мала (0—40 кДж/моль), например:

$$\cdot Cl + H_2 = HCl + \cdot H, \ E_a = 24 \text{ кДж};$$
$$\cdot H + Cl_2 = HCl + \cdot Cl, \ E_a = 8 \text{ кДж}$$

Образование свободных радикалов может происходить в процессе распада вещества при нагревании, освещении, под действием ядерных излучений, от сильных механических воздействий, при электроразряде и т. д. Свободные радикалы рождаются также в процессе самых разнообразных химических превращений. Энергия активации реакций с участием ионов также незначительна (0—80 кДж/моль). Для осуществления же реакций непосредственно между молекулами обычно требуется высокая энергия активации, поэтому такие реакции весьма редки.

Цепные реакции. Многие реакции протекают по цепному механизму: один первичный акт активации приводит к превращению огромного числа молекул исходных веществ.

Так, при обычной температуре и рассеянном освещении реакция

$$H_2 \text{ (г)} + Cl_2 \text{ (г)} = 2HCl \text{ (г)}$$

протекает крайне медленно. При нагревании смеси газов или действии света, богатого ультрафиолетовыми лучами (прямой солнечный свет, свет горящего магния и др.), смесь взрывается за счет цепного механизма реакции. При поглощении кванта энергии молекула хлора диссоциирует на свободные радикалы — атомы хлора:

$$Cl_2 + h\nu = \cdot Cl + \cdot Cl$$

Атом-радикал $\cdot Cl$ затем реагирует с молекулой водорода, образуя молекулу HCl и атом-радикал $\cdot H$. Последний, взаимодействуя с молекулой Cl_2, дает HCl и атом-радикал $\cdot Cl$ и т. д. Таким образом, превращение исходных веществ в конечный продукт протекает через последовательную цепь элементарных актов:

$$\cdot Cl + H_2 \rightarrow HCl + \cdot H, \ E_a = 24 \text{ кДж};$$
$$\cdot H + Cl_2 \rightarrow HCl + \cdot Cl, \ E_a = 8 \text{ кДж};$$
$$\cdot Cl + H_2 \rightarrow HCl + \cdot H;$$
$$\cdot H + Cl_2 \rightarrow HCl + \cdot Cl \text{ и т. д.}$$

Длина цепи элементарных химических актов достигает сотен тысяч звеньев. Так, при освещении смеси H_2 и Cl_2 на каждый поглощенный квант энергии образуется до ста тысяч молекул HCl.

Возможны столкновения свободных радикалов и друг с другом, что приводит к обрыву цепей:

$$H\cdot + \cdot H = H_2; \ Cl\cdot + \cdot Cl = Cl_2$$

Однако это происходит лишь в случае, если выделяемая энергия отнимается третьим телом, что, например, имеет место при тройном соударении двух радикалов и молекулы (M):

$$Cl\cdot + \cdot Cl + M = Cl_2 + M$$

или при передаче энергии стенке сосуда. Поэтому скорость цепных реакций очень чувствительна к посторонним примесям и к форме сосуда.

По разветвленному цепному механизму происходит образование воды из простых веществ:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

При нагревании, электроразряде, коротковолновом излучении смеси молекул H_2 и O_2 возможна реакция

$$H_2+O_2+h\nu=\cdot OH+\cdot OH,\ E_a=190\ кДж$$

Свободные радикалы $\cdot OH$ легко реагируют с молекулами H_2, образуя молекулу H_2O и атом-радикал $\cdot H$:

$$H_2+\cdot OH=H_2O+\cdot H,\ E_a=60\ кДж$$

Радикал $\cdot H$ далее реагирует с молекулой O_2, давая два радикала — $\cdot OH$ и $\cdot O\cdot$:

$$\cdot H+O_2=\cdot OH+\cdot O\cdot,\ E_a=80\ кДж$$

Два радикала образуются также при взаимодействии атома-радикала $\cdot O\cdot$ с молекулой H_2:

$$\cdot O\cdot+H_2=\cdot OH+\cdot H,\ E_a=40\ кДж$$

Когда происходят два последних элементарных акта, вместо одного радикала $\cdot H$ или $\cdot O\cdot$ рождаются два свободных радикала $\cdot OH$ и $\cdot O\cdot$ или $\cdot OH$ и $\cdot H$. Таким образом, осуществляется разветвленная цепь, прогрессивно увеличивается число активных частиц и сильно возрастает скорость реакции.

Современная теория цепных реакций разработана трудами лауреатов Нобелевской премии Н. Н. Семенова, С. Хиншелвуда (Англия) и др.

Механизм с участием твердых веществ весьма сложен и во многих случаях неизвестен. Рассмотрим термический распад оксоманганата (VII) калия:

$$2KMnO_4=K_2MnO_4+MnO_2+O_2$$

Распад $KMnO_4$ можно представить следующей схемой: оксоманганат (VII) калия — полупроводник n-типа. При нагревании происходит переход электрона от одного иона MnO_4^- к другому:

$$MnO_4^-+MnO_4^-=MnO_4^{2-}+MnO_4^0$$

Нестабильная молекула MnO_4^0 сразу же распадается на оксид марганца (IV) и кислород:

$$MnO_4^0=MnO_2+O_2$$

1. На рисунке 86 приведена энергетическая диаграмма хода реакции иода и водорода. Объясните механизм этой реакции.

2. Приведите уравнения реакции свободного радикала гидроксила OH с молекулой: а) водорода; б) оксида углерода (II). Почему реакции с участием радикалов характеризуются незначительной энергией активации?

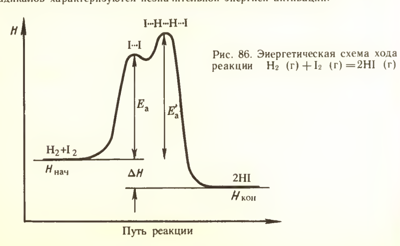


Рис. 86. Энергетическая схема хода реакции $H_2\ (г)+I_2\ (г)=2HI\ (г)$

3. При освещении смеси оксида углерода (II) и хлора происходит образование фосгена $COCl_2$:

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

Полагают, что эта реакция протекает по цепному механизму. Составьте схему цепи элементарных актов реакции, имея в виду, что при освещении молекулы Cl_2 распадаются на свободные радикалы.

4. Энергия активации реакции

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

очень высокая ($E_a = 390$ кДж/моль NO). Образование NO осуществляется по цепному механизму. Начало цепи дает термический распад O_2 на атомы. Составьте схему механизма реакции.

5. Синтез воды из простых веществ при 20 °C осуществить практически невозможно: настолько мала скорость реакции. Для проведения реакции при 20 °C даже на 15% потребовалось бы 54 млрд. лет. Но при 500 °C эта реакция протекает всего за 50 мин, а при 700 °C процесс осуществляется практически мгновенно. Дайте объяснения сказанному.

КАТАЛИЗ

В присутствии катализатора изменяется путь, по которому проходит суммарная реакция, а потому изменяется ее скорость.

Допустим, между веществами А и В возможно взаимодействие с образованием соединения АВ ($\Delta G < 0$):

$$A + B \longrightarrow A \dots B \longrightarrow AB$$

активированный комплекс

Но в силу высокой энергии активации эта реакция протекает с очень малой, практически равной нулю скоростью. Пусть, с другой стороны, найдено такое третье вещество К (катализатор), которое легко вступает во взаимодействие с А (в силу другой природы реагирующих веществ, а следовательно, другой, меньшей энергии активации), образуя соединение АК:

$$A + K \longrightarrow A \dots K \longrightarrow AK$$

активированный комплекс

Соединение АК легко взаимодействует с веществом В (опять-таки в силу иной природы веществ и малой энергии активации), образуя вещества АВ и К:

$$B + AK \longrightarrow B \dots AK \longrightarrow AB + K$$

активированный комплекс

Суммируя два последних уравнения, получим

$$A + B = AB,$$

т. е. в результате реакции катализатор остался без изменения.

На рисунке 87 показана энергетическая диаграмма хода реакции в отсутствие (кривая *1*) и в присутствии (кривая *2*) катализатора.

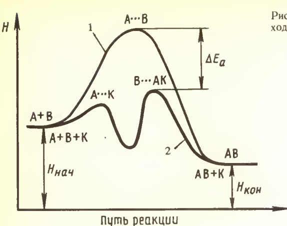


Рис. 87. Энергетическая схема хода реакции в отсутствие и в присутствии катализатора

В присутствии катализатора энергия активации реакции снижается на величину ΔE_a.

Поскольку в выражении для константы скорости реакции (см. с. 152) энергия активации входит в отрицательный показатель степени, то даже небольшое уменьшение энергии активации вызывает очень большое увеличение скорости реакции. Так, для реакции

$$H_2\ (г) + I_2\ (г) = 2HI\ (г)$$

уменьшение энергии активации на 40 кДж соответствует повышению скорости реакции при 500 К в 30 000 раз.

Действие катализатора на состояние химического равновесия не сказывается, так как катализатор в равной мере ускоряет и прямой, и обратный процессы. Катализатор ускоряет лишь достижение химического равновесия (рис. 88).

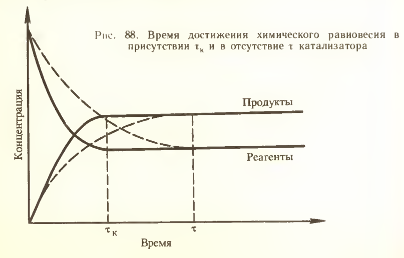


Рис. 88. Время достижения химического равновесия в присутствии $\tau_к$ и в отсутствие τ катализатора

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. В качестве примера *гомогенной* каталитической реакции можно рассматривать распад озона при участии оксида азота (II):

$$\begin{array}{l} O_3+NO=O_2+NO_2 \\ \underline{NO+O=NO+O_2} \\ O_3+O=2O_2 \end{array}$$

Подобные реакции происходят в верхних слоях атмосферы. Оксид азота (II) образуется за счет реакции

$$N_2+O_2=2NO,$$

а атомы кислорода — за счет диссоциации молекул O_2 под действием излучения Солнца:

$$O_2+h\nu=O+O$$

Как полагают, основной причиной ускорения распада озона и тем самым разрушения озонного пояса Земли является каталитическое действие атомов хлора (в бо́льших масштабах, чем NO), образующихся при фотохимическом разрушении молекул фторхлоридов углерода CF_3Cl и CF_2Cl_2:

$$CF_2Cl_2+h\nu=CF_2Cl+Cl$$

Эти галогениды углерода широко используют в качестве распыляющих газов для образования аэрозолей (для разбрызгивания инсектицидов, огнетушительных составов и др.).

Цепь превращений, приводящих к распаду озона, состоит из реакций

$$\begin{array}{l} O_3+Cl=ClO+O_2 \\ \underline{ClO+O=Cl+O_2} \\ O_3+O=2O_2 \end{array}$$

Для сохранения озонного пояса Земли принято решение ограничить, а в последующем и отказаться от производства веществ, вызывающих разрушение молекул озона.

Примерами промышленного гетерогенного катализа являются процессы синтеза аммиака:

$$3H_2+N_2=2H_3N \text{ (катализатор Fe)}$$

окисления аммиака с образованием оксида азота (II):

$$4H_3N+5O_2=4NO+6H_2O \text{ (катализатор Pt)}$$

окисления оксида серы (IV):

$$2SO_2+O_2=2SO_3 \text{ (катализаторы } V_2O_5,\ V_2O_4)$$

конверсии оксида углерода (II):

$$CO+H_2O=CO_2+H_2 \text{ (катализаторы Fe, } Fe_3O_4)$$

Во всех гетерогенных окислительно-восстановительных процессах катализаторами служат производные d-элементов. Так, при синтезе аммиака наибольшую каталитическую активность проявляют простые вещества, образованные элементами подгруппы железа (рис. 89). В промышленности применяют железный катализатор (с добавками активаторов). Применение в промышленных масштабах рутения и осмия ограничивает их высокая стоимость.

Гетерогенный катализ — сложное явление, протекает через ряд промежуточных стадий: а) адсорбция реагирующих веществ; б) реакция на поверхности; в) десорбция продуктов реакции. Главная химическая сущность гетерогенного катализа заключается во взаимодействии реагирующих молекул с поверхностью катализатора, приводящим к их активации.

Рассмотрим некоторые механизмы активации молекулы CO. При взаимодействии CO с рядом металлов возможно образование связи с одним или двумя атомами металла:

```
                          O
                          ‖
M—C≡O                 M—C—M
M—Cu или Pt           M—Ni или Pd
```

Во втором случае молекула CO становится более реакционноспособной (разрывается одна из связей C—O), чем в первом. В частности, поэтому никель и палладий являются хорошими катализаторами реакции гидрирования CO с образованием метана:

$$CO+3H_2=CH_4+H_2O$$

Для этой реакции медь и платина как катализаторы неактивны.

Понятно, что из одной и той же реагирующей смеси веществ на разных катализаторах образуются разные продукты.

Поскольку в гетерогенном катализе реакция протекает на поверхности двух фаз, активность катализатора зависит от степени развитости поверхности.

1. Реакция, описываемая уравнением

$$2SO_2\ (г)+O_2\ (г)=2SO_3\ (г),$$

протекает очень медленно. В некогда широко распространенном, так называемом «камерном» методе производства серной кислоты роль катализатора этой реакции играл оксид азота (IV). Составьте уравнения реакций стадий каталитического окисления SO_2 в SO_3.

2. Гомогенно-каталитические реакции в газовой фазе протекают по цепному механизму. Закончите уравнения элементарных стадий процесса окисления оксида углерода (II)

$$2CO+O_2=2CO_2$$

в присутствии водяных паров, играющих роль катализатора:

а) $CO+O_2 \rightarrow$ б) $\cdot O\cdot + H_2O \rightarrow$

в) $CO+\cdot OH \rightarrow$ г) $\cdot H + \cdot OH \rightarrow$

Почему этот процесс относится к разветвленным цепным реакциям?

3. Почему в обычных условиях реакция

$$3H_2+N_2 \rightleftarrows 2H_3N,\ \Delta H<0,\ \Delta S<0$$

не протекает, а повышение температуры для увеличения ее скорости к желаемому результату — повышению выхода аммиака в единицу времени — не приводит?

При каких условиях синтезируют аммиак? Дайте обоснование, учитывая факторы, приводящие к желаемому смещению равновесия и ускорению

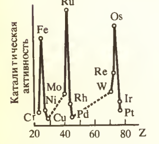


Рис. 89. Зависимость каталитической активности ряда металлов в реакции синтеза аммиака от атомного номера элемента

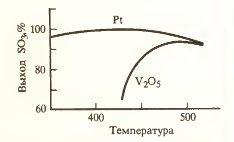


Рис. 90. Каталитическая активность платинового и оксованадиевого катализаторов в реакции $SO_2\ (г) + {}^1/_2O_2\ (г) \rightleftarrows SO_3\ (г)$

процесса. Как в промышленности добиваются лучшего контакта реагирующей смеси с катализатором?

4. На рисунке 90 показан выход SO_3 в процессе окисления SO_2 с участием платинового и оксованадиевого катализаторов. При какой температуре наиболее активен оксованадиевый катализатор? Почему в промышленности в основном применяют оксованадиевый катализатор?

РЕАКЦИИ С ИЗМЕНЕНИЕМ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Реакции с переносом заряда. Реакции с переносом атомов. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Направление окислительно-восстановительных реакций. Электродный потенциал. Электролиз.

Различают реакции с изменением и без изменения степеней окисления элементов. Понятно, что такое деление условно и основано на формальном признаке — возможности количественного определения условной величины — степени (состояния) окисления элемента. Неизменность степени окисления элементов при химических превращениях вовсе не означает, что не происходит перестройки электронных структур взаимодействующих атомов, ионов и молекул. Конечно, и в этом случае протекание реакции обязательно связано с бо́льшим или меньшим изменением характера межатомных, межионных и межмолекулярных связей, а следовательно, и эффективных зарядов атомов.

Так, взаимодействие водорода и хлора с образованием хлорида водорода сопровождается меньшим изменением эффективного заряда на атомах:

$$\overset{0}{H_2}+\overset{0}{Cl_2}=2\overset{0,2+\,0,2-}{HCl},$$

чем при диссоциации хлорида водорода на ионы:

$$\overset{0,2+\,0,2-}{HCl}\rightleftarrows H^{1+}+Cl^{1-}$$

Тем не менее первую реакцию относят к реакциям с изменением, а вторую — без изменения степеней окисления элементов.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Степени окисления элементов изменяются при окислительно-восстановительных реакциях. Изменение степеней окисления элементов происходит за счет перехода электронов или атомов от одних частиц к другим. Например, при вытеснении цинком меди из раствора ее соли:

$$CuSO_4\ (р)+Zn\ (к)=Cu\ (к)+ZnSO_4\ (р);\quad \Delta G^{\circ}_{298}=-212\ \text{кДж}$$

электроны от атомов цинка переходят к ионам меди:

$$Cu^{2+}\ (р)+Zn\ (к)=Cu\ (к)+Zn^{2+}\ (р)$$

В приведенном примере Cu^{2+} — окислитель, Zn — восстановитель:

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu; \quad Zn - 2e^- = Zn^{2+}$$

В этой реакции степень окисления меди понижается, а цинка — повышается:

$$\overset{+2}{Cu} \rightarrow \overset{0}{Cu}; \quad \overset{0}{Zn} \rightarrow \overset{+2}{Zn}$$

В качестве примера окислительно-восстановительной реакции с переходом атомов можно рассмотреть следующий процесс:

$$SO_3^{2-}\ (р) + ClO^-\ (р) = SO_4^{2-}\ (р) + Cl^-\ (р)$$

Методом меченых атомов установлено, что эта реакция протекает по следующей схеме:

$$SO_3^{2-} + ClO^- \longrightarrow \left[O{=\!=}\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{S}} \cdots O{-}Cl \right] \longrightarrow SO_4^{2-} + Cl^-$$

Атом кислорода иона ClO^- переходит в состав сульфат-иона SO_4^{2-}. В результате реакции степень окисления серы повышается, а хлора понижается:

$$\overset{+4}{S} \rightarrow \overset{+6}{S} \qquad \overset{+1}{Cl} \rightarrow \overset{-1}{Cl}$$

В этой реакции ион ClO^- играет роль окислителя, а ион SO_3^{2-} — восстановителя.

В большинстве случаев трудно или даже невозможно экспериментально различить, протекает ли реакция с переносом заряда или с переносом атома. Поэтому при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций удобно использовать понятие «степень окисления».

Можно дать следующее обобщенное определение окислителя и восстановителя: вещество, содержащее элемент, у которого в ходе реакции повышается степень окисления, называют *восстановителем*, а вещество, содержащее элемент, у которого понижается степень окисления, называют *окислителем*. Понижение и повышение степени окисления элементов происходят одновременно и обусловливают друг друга.

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Применяют два метода составления уравнений реакций окисления — восстановления. Один из методов основан на использовании степеней окисления элементов. Составим уравнение реакции взаимодействия хрома с серой:

$$\overset{0}{Cr} + \overset{0}{S} \rightarrow \overset{+3}{Cr_2}\overset{-2}{S_3}$$

В результате реакции степень окисления хрома повышается на 3 единицы:

$$\overset{0}{Cr} \rightarrow \overset{+3}{Cr} \qquad (3-0=3),$$

а степень окисления серы понижается на 2 единицы:

$$\overset{0}{S} \rightarrow \overset{-2}{S} \qquad (-2-0=-2)$$

Чтобы поставить коэффициенты в уравнении реакции, надо найти наименьшее общее кратное для чисел, показывающих повышение и понижение степеней окисления:

$$\begin{array}{l|l} \overset{0}{Cr} \rightarrow \overset{+3}{Cr} & 2 \\ \overset{0}{S} \rightarrow \overset{-2}{S} & 3 \\ \hline \end{array}$$

$$2\overset{0}{Cr} + 3\overset{0}{S} = 2\overset{+3}{Cr} + 3\overset{-2}{S}$$

Найденные коэффициенты перенесем в уравнение реакции:

$$2Cr + 3S = Cr_2S_3$$

Рассмотрим более сложную окислительно-восстановительную реакцию

$$KMnO_4 + NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + NaNO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

В реакции изменяют степень окисления химические элементы марганец и азот:

$$\overset{+7}{Mn} \rightarrow \overset{+2}{Mn}; \qquad \overset{+3}{N} \rightarrow \overset{+5}{N}$$

Переход Mn (VII) → Mn (II) отвечает уменьшению степени окисления на 5 единиц, а переход N (III) → N (V) — увеличению степени окисления на 2 единицы. Следовательно, $KMnO_4$ — окислитель, а $NaNO_3$ — восстановитель. Равенство сумм уменьшения степени окисления элемента-окислителя и увеличения степени окисления элемента-восстановителя достигается, когда на 2 моль атомов Mn (II) приходится 5 моль атомов N (III):

$$2\overset{+7}{Mn} + 5\overset{+3}{N} \rightarrow 2\overset{+2}{Mn} + 5\overset{+5}{N}$$

Таким образом, основные коэффициенты уравнения при окислителе и восстановителе равны 2 и 5. Найденные коэффициенты поставим в уравнение реакции

$$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Остальные коэффициенты находят при подсчете числа молей атомов других элементов (пока без H и O), в данном случае K, Na:

$$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

Далее по балансу молей атомов водорода определяют число молей молекул воды:

$$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

Для проверки правильности подбора коэффициентов подсчитывают баланс атомов кислорода.

Поскольку рассматриваемая реакция протекает в водном растворе, ее можно представить в виде ионного уравнения

$$2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

В тех случаях, когда в реакции меняют свою степень окисления более двух элементов, устанавливают суммарное увеличение и суммарное уменьшение степеней окисления элементов, а в остальном поступают, как в предыдущем случае:

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 9H_2SO_4 + 28NO$$

$$\begin{array}{l|c|c} 2\overset{+3}{As} \rightarrow 2\overset{+5}{As} & \multirow{2}{*}{28} & \multirow{2}{*}{3} \\ 3\overset{-2}{S} \rightarrow 3\overset{+6}{S} & & \\ \overset{+5}{N} \rightarrow \overset{+2}{N} & & 28 \\ \hline \end{array}$$

$$6\overset{+3}{As} + 9\overset{-2}{S} + 28\overset{+5}{N} = 6\overset{+5}{As} + 9\overset{+6}{S} + 28\overset{+2}{N}$$

Во многих реакциях одно из участвующих в ней соединений, кроме выполнения окислительной и восстановительной функций, расходуется также на связывание продуктов реакции (степени окисления элементов не изменяются). Например, при восстановлении очень разбавленной азотной кислоты порошком магния:

$$4Mg + HNO_3 + 9HNO_3 = 4Mg(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$\begin{array}{l|c|c} \overset{0}{Mg} \rightarrow \overset{+2}{Mg} & 8 & 4 \\ \overset{+5}{N} \rightarrow \overset{-3}{N} & 2 & 1 \\ \hline \end{array}$$

$$4\overset{0}{Mg} + \overset{+5}{N} = 4\overset{+2}{Mg} + 2\overset{+3}{N}$$

лишь один моль HNO_3 (изменяется степень окисления $N^{+5} \rightarrow N^{+3}$) из десяти, взятых для реакции, идет на окисление четырех молей магния, а остальные девять без изменения степени окисления расходуются на связывание образующихся в результате реакции ионов магния и аммония.

Соединение, в котором элемент, изменяющий степень окисления, проявляет высшую степень окисления, может играть роль только окислителя; соединение, в котором изменяющий степень окисления элемент имеет низшую степень окисления, может играть роль только восстановителя. Если же этот элемент в соединении находится в промежуточной степени окисления, то при взаимодействии с восстановителем соединение может играть роль окислителя, а при взаимодействии с окислителем — роль восстановителя. Такое соединение способно к диспропорционированию, например, Na_2SO_3 при нагревании:

$$4Na_2\overset{+4}{S}O_3 = 3Na_2\overset{+6}{S}O_4 + Na_2S^{-2}$$

Ионно-электронный метод применяется для составления уравнений ионных окислительно-восстановительных процессов. Этот метод основан на составлении уравнений полуреакций восстановления иона (молекулы)-окислителя и окисления иона (молекулы)-восстановителя.

В ранее рассмотренной реакции

$$KMnO_4 + NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + NaNO_3 + H_2O$$
$$MnO_4^- + NO_2^- + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + NO_3^- + H_2O$$

ионы NO_2^- окисляются в ионы NO_3^-, а ионы MnO_4^- восстанавливаются до ионов Mn^{2+}. В уравнении полуреакции превращения

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$

для баланса атомов необходимо добавить 8 моль ионов H^+, чтобы связать атомы кислорода в молекулы воды:

$$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Для баланса зарядов, кроме того, в левой части уравнения нужно добавить 5 моль электронов:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$

окисленная форма — восстановленная форма

Для составления уравнения полуреакции перехода

$$NO_2^- \rightarrow NO_3^-$$

для баланса атомов в левую часть уравнения нужно добавить 1 моль молекул H_2O, а в правую — 2 моль ионов H^+:

$$NO_2^- + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H^+$$

Для баланса зарядов в левую часть уравнения нужно добавить 2 моль электронов:

$$NO_2^- + H_2O - 2e^- = NO_3^- + 2H^+$$

восстановленная форма — окисленная форма

При выводе общего уравнения надо уравнения полуреакций сложить, предварительно умножив на такие коэффициенты, чтобы число молей приобретенных и потерянных электронов сравнялось:

$$\begin{array}{l|l} MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O & 2 \\ NO_2^- + H_2O + 2e^- = NO_3^- + H_2O & 5 \end{array}$$

$$2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

Поскольку в качестве исходных веществ были взяты $KMnO_4$ и $NaNO_2$, а среда — H_2SO_4, уравнение в виде формул неионизированных веществ следующее:

$$2KMnO_4 + 5NaNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5NaNO_3 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

НАПРАВЛЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

О направлении окислительно-восстановительных реакций можно судить по изменению энергии Гиббса системы.

Для реакции, записанной в ионном виде

	Zn (к)	+ Cu^{2+} (р)	= Cu (к)	+ Zn^{2+} (р)
ΔG_f°, кДж/моль	0	65,6	0	−147,3

при стандартных условиях $\Delta G^\circ = -147{,}3 - 65{,}6 = -212{,}9$ кДж.

Следовательно, в стандартных условиях реакция протекает слева направо, т. е. цинк окисляется, а ионы меди восстанавливаются. Это можно представить в виде двух полуреакций окисления — восстановления:

$$\text{Zn (к)} + 2\bar{e} = Zn^{2+}\ \text{(р)};\ \Delta G^\circ = -147{,}3\ \text{кДж}$$
$$Cu^{2+}\ \text{(р)} + 2\bar{e} = \text{Cu (к)};\ \Delta G^\circ = -65{,}6\ \text{кДж}$$

Окислительно-восстановительный потенциал. Для количественной характеристики окислительно-восстановительной способности веществ, находящихся в растворах или соприкасающихся с ними, используют электродные (окислительно-восстановительные) потенциалы E:

$$-\Delta G = nFE;\ -\Delta G\ \text{(Дж)} = 96\,485nE\ \text{(В)},$$

где F — число Фарадея; n — число молей, передаваемых в процессе электронов.

Для реакции, протекающей в гальваническом элементе при стандартных условиях:

$$-\Delta G^\circ = nFE^\circ$$

Значения стандартного электродного потенциала E° (как и ΔG°) растворенных веществ относят к растворам с концентрацией 1 моль/л, а для газообразных веществ — к давлению 101 325 Па. В качестве стандартной принимают температуру 25 °С (298 К). Значения электродных потенциалов обычно берутся относительно системы

$$H^+\ \text{(р)} + e^- = {}^1/_2H_2\ \text{(г)};\ \Delta G^\circ_{298} = 0$$

Так как $\Delta G^\circ_{f,\ H^+\ (р)} = 0$ и $\Delta G^\circ_{f,\ H_2\ (г)} = 0$, стандартный потенциал этой системы $E^\circ_{298} = 0$ (как и ΔG°_{298}). Эта система называется *водородным электродом*.

Стандартные потенциалы некоторых окислительно-восстановительных систем приведены в таблице 25. В ряду этих систем убы-

Таблица 25. **Стандартные электродные потенциалы E°_{298} некоторых систем в водных растворах**

Полуреакция	E°_{298}, В
$Li^+ + e^- = Li$	−3,05
$K^+ + e^- = K$	−2,93
$Rb^+ + e^- = Rb$	−2,93
$Cs^+ + e^- = Cs$	−2,92
$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	−2,87
$Na^+ + e^- = Na$	−2,71
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	−2,36
$H_2 + 2e^- = 2H^-$	−2,25
$Be^{2+} + 2e^- = Be$	−1,85
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	−1,66
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	−0,76
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	−0,44
$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	−0,41
$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	−0,40
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	−0,25
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,00
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	0,15
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- = SO_3^{2-} + H_2O$	0,22
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	0,34
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	0,36
$I_2 + 2e^- = 2I^-$	0,54
$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	0,695
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0,77
$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$	0,78
$Ag + e^- = Ag$	0,799
$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	0,94
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	0,96
$AuCl_4^- + 3e^- = Au + 4Cl^-$	1,00
$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	1,09
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1,23
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	1,36
$Au^{3+} + 3e^- = Au$	1,498
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1,69
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1,78
$XeO_3 + 6H^+ + 6e^- = Xe + 3H_2O$	1,8
$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- = Fe^{3+} + 4H_2O$	2,20
$F_2 + 2e^- = 2F^-$	2,87

1 — кубнческая гранецентрнрованная, 2 — гексагональная, 3 — объемноцентрнрованная, 4 — прочие структуры, 5 — алмазоподобная, 6 — слоистая, 7 — цепная, 8 — островная (молекулярная).

вающее значение отрицательного потенциала и возрастающее значение положительного потенциала отвечают падению восстановительной и росту окислительной способности. Например, сравнение стандартных потенциалов систем

$$Cl_2\ (г) + 2e^- = 2Cl^-\ (р),\quad E^\circ_{298} = 1{,}36\ В$$
$$H_2\ (г) + 2e^- = 2H^-\ (р),\quad E^\circ_{298} = -2{,}25\ В$$

показывает, что у молекул Cl_2 сильно выражена окислительная тенденция, а у ионов H^- — восстановительная. В ряду

$$F_2 + 2e^- = 2F^-, \quad E^\circ_{298} = 2,87 \text{ В}$$
$$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-, \quad E^\circ_{298} = 1,36 \text{ В}$$
$$Br_2 + 2e^- = 2Br^-, \quad E^\circ_{298} = 1,07 \text{ В}$$
$$I_2 + 2e^- = 2I^-, \quad E^\circ_{298} = 0,54 \text{ В}$$

окислительная способность галогенов падает, но возрастает восстановительная способность их отрицательно заряженных ионов. Следовательно, хлор как более сильный окислитель, чем бром, будет вытеснять его из растворов, содержащих бромид-ионы.

$$Cl_2 + 2Br^- \text{ (р)} = Br_2 + 2Cl^-$$

В соответствии со значением E°_{298} цинк ($E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$ В) более сильный восстановитель, чем медь ($E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34$ В), и следовательно, будет вытеснять ее из растворов, содержащих ионы Cu^{2+}:

$$Zn \text{ (к)} + Cu^{2+} \text{ (р)} = Cu \text{ (к)} + Zn^{2+} \text{ (р)}$$

Обсудим, возможна ли окислительно-восстановительная реакция при сливании раствора сульфата железа (III) с раствором иодида калия, бромида калия.

Согласно таблице 25 окислительные потенциалы полуреакций равны:

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}, \quad E^\circ = 0,771 \text{ В}$$
$$I_2 + 2e^- = 2I^-, \quad E^\circ = 0,536 \text{ В}$$
$$Br_2 + 2e^- = 2Br^-, \quad E^\circ = -1,065 \text{ В}$$

Окислительный потенциал системы Fe^{3+}/Fe^{2+} больше, чем системы $I_2/2I^-$ $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E_{I_2/2I^-} = 0,235$ В. Это означает, что ионы Fe^{3+} проявляют окислительную функцию по отношению к ионам I^-:

$$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$$

Окислительный потенциал системы Fe^{3+}/Fe^{2+} меньше окислительного потенциала системы $Br_2/2Br^-$:

$$E^\circ = E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^\circ_{Br_2/2Br^-} = -0,294 \text{ В}$$

Следовательно, окислительно-восстановительная реакция при сливании растворов $Fe_2(SO_4)_3$ и NaBr не происходит.

Применение значений окислительных потенциалов позволяет не только предсказать возможность реакции, но и оценить глубину ее протекания. Обоснуем возможность окисления ионов NO_2^- в ионы NO_3^- с помощью ионов MnO_4^- и глубину протекания этой реакции.

Согласно таблице 25 из двух полуреакций

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O, \quad E^\circ_1 = 1,51 \text{ В}$$
$$NO_3^- + 2H^+ - 2e^- = NO_2^- + H_2O, \quad E^\circ_2 = 0,84 \text{ В}$$

первая должна выступать в роли окислителя, а вторая — восстановителя, т. е. протекать в обратном направлении:

$$NO_2^- + H_2O + 2e^- = NO_3^- + 2H^+$$

Сумма этих полуреакций дает окислительно-восстановительный процесс:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \quad | \; 2$$
$$NO_2^- + H_2O + 2e^- = NO_3^- + H_2O \quad | \; 5$$
$$\overline{2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O,}$$

который характеризуется разностью потенциалов $E^\circ_{298} = E_1 - E^\circ_2 = 1{,}51 - 0{,}84 = 0{,}67$ В. Изменение энергии Гиббса при этой реакции $\Delta G^\circ_{298} = -nFE^\circ_{298} = -2 \cdot 96\,485 \cdot 0{,}67 = -129{,}3$ кДж/моль.

Таким образом, реакция протекает самопроизвольно. О глубине ее протекания можно судить по константе равновесия K:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K; \ \ln K = \frac{\Delta G^\circ}{RT}; \ \lg K = \frac{\ln K}{2{,}3},$$

$$\lg K = \frac{129{,}3 \text{ кДж/моль}}{2{,}3 \cdot 8{,}3 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 298 \text{ К}} = 23; \ K = 10^{23}$$

Значение K свидетельствует о том, что реакция идет практически до конца.

Влияние концентрации реагентов, pH среды, температуры на электродный потенциал. Зависимость электродного потенциала E от концентрации реагентов и температуры выражает уравнение Нернста:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{c^x_{\text{окисл}}}{c^y_{\text{восст}}},$$

где E° — стандартный электродный потенциал; $R = 8{,}31$ Дж/(моль·К) — молярная газовая постоянная; $F = 96\,485$ Кл/моль — постоянная Фарадея; T — абсолютная температура; n — число молей электронов, участвующих в процессе; $c_{\text{окисл}}$ и $c_{\text{восст}}$ — концентрации окисленной и восстановленной форм реагентов (x и y — коэффициенты в уравнении реакции); ln — натуральный логарифм, равный 2,3 lg 10.

Для 298 К (25 °С) после подстановки значений постоянных R и F уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{c^x_{\text{окисл}}}{c^y_{\text{восст}}}$$

Для системы

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad E^\circ = 0{,}771 \text{ В}$$

окисленная форма — восстановленная форма

$$E = 0{,}771 + \frac{0{,}059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Вычислим электродный потенциал этой полуреакции, если концентрации ионов равны $[Fe^{3+}] = 0{,}1$ моль/л, $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Согласно уравнению Нернста (имея в виду, что 1 В соответствует 1 Дж/Кл)

$$E = 0{,}771 + 0{,}059 \lg \frac{0{,}1}{5 \cdot 10^{-3}} = 0{,}848; \ E = 0{,}848 \text{ В}$$

Влияние pH среды на E можно рассмотреть на примере системы

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O,$$

окисленная форма — восстановленная форма

для которой уравнение Нернста имеет вид:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

В это выражение не включена концентрация воды $[H_2O]$, так как реакция идет в водном растворе — концентрация воды значительно выше концентрации других реагентов и в ходе реакции практически не изменяется. Ее влияние как среды отражено в значении E°. (Условия стандартные, т. е. $[H_2O] = 1$ моль/л.)

Вычислим E при $pH=0$ ($[H^+]=1$ моль/л):

$$E=1,51+\frac{0,059}{5}\lg[1]=1,51;\ E=1,51\ В$$

и при $pH=2$ ($[H^+]=1\cdot10^{-2}$ моль/л):

$$E=1,51+\frac{0,059}{5}\lg[1\cdot10^{-2}]=1,32;\ E=1,32\ В$$

Как видим, окислительная способность ионов MnO_4^- с увеличением pH (уменьшением кислотности) ослабевает (рис. 91). Этот пример показывает, что на течение окислительно-восстановительных реакций влияет характер среды. Ионы MnO_4^- могут окислять ионы Cl^- при pH не выше 2 (см. рис. 91). Отсюда следует, что $KMnO_4$ окисляет HCl, но в отсутствие кислоты не окисляет NaCl:

$$2KMnO_4+16HCl=2MnCl_2+2KCl+5Cl_2+8H_2O$$
$$KMnO_4+NaCl\neq$$

На значения электродного потенциала существенно влияет также комплексообразование. Сравним окислительные потенциалы следующих систем:

$$Au^++e^-=Au,\ E^\circ_{Au^+/Au}=+1,69\ В$$
$$Au(CN)_2^-+e^-=Au^++2CN^-,E^\circ_{Au(CN)_2^-/Au}=-0,61\ В$$

Как первая, так и вторая полуреакции характеризуют переход $Au(0)\rightarrow Au(1)$. Но в первой полуреакции образуется гидратированный ион Au^+ (аквакомплекс $Au(OH_2)_2^+$), во втором — очень устойчивый цианидный комплекс $Au(CN)_2^-$ ($K_y=2\cdot10^{38}$). Большое значение $E^\circ_{Au^+/Au}$ (1,69 В) первой полуреакции показывает, что золото имеет малую реакционную способность. В частности, оно не может окисляться кислородом:

$$O_2+4H^++4e^-=2H_2O,\ E^\circ_{O_2/H_2O}=+1,229\ В$$

и хлором:

$$Cl_2+2e^-=2Cl^-,\ E^\circ_{Cl_2/Cl^-}=+1,36\ В,$$

так как значение окислительного потенциала для кислорода и хлора меньше, чем для золота.

Однако в присутствии цианидных ионов вследствие малого значения $E^\circ_{Au(CN)_2^-/Au}$ ($-0,61$ В) окислительная способность кислорода в этих условиях оказывается вполне достаточной ($E^\circ=0,40$ В), чтобы перевести металлическое золото в раствор:

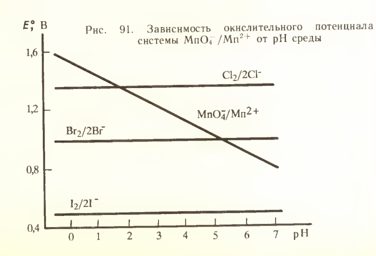


Рис. 91. Зависимость окислительного потенциала системы MnO_4^-/Mn^{2+} от pH среды

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-, \quad E^\circ_{O_2/OH^-} = +0{,}40 \text{ В}$$

$$Au + 2CN^- - e^- = Au(CN)_2^-, \quad E^\circ_{Au(CN)_2^-/Au} = -0{,}61 \text{ В}$$

или суммарно:

$$4Au + O_2 + 8CN^- + H_2O = 4Au(CN)_2^- + 4OH^-$$

На этом основан так называемый *цианидный способ* извлечения золота из низкосортных золотоносных руд. Для выделения золота из раствора $Au(CN)_2^-$ применяется активный восстановитель типа цинка:

$$Zn(CN)_4^{2-} + 2e^- = Zn + 4CN^-, \quad E^\circ_{Zn(CN)_4^{2-}/Zn} = -1{,}26 \text{ В}$$

по реакции

$$2Au(CN)_2^- + Zn = 2Au + [Zn(CN)_4]^{2-}$$

1. С помощью меченых атомов установлен механизм следующих реакций:

$$NO_2^- \ (р) + ClO^- \ (р) \rightarrow NO_3^- \ (р) + Cl^- \ (р)$$

$$NO_2^- + ClO^- \longrightarrow \left[\begin{matrix} O \\ \ \ \ \ \ \ N \cdots O - Cl \\ O \end{matrix}\right]^- \longrightarrow \left[\begin{matrix} O \\ \ \ \ \ \ N - O \\ O \end{matrix}\right]^- + Cl^-$$

$$SO_3^{2-}(р) + ClO_3^-(р) = SO_4^{2-}(р) + ClO_2^-(р)$$

$$\left[\begin{matrix} & O \\ O & S \\ & O \end{matrix}\right]^{2-} + \left[\begin{matrix} & O^* \\ {}^*O & Cl \\ & O^* \end{matrix}\right]^- \longrightarrow \left[\begin{matrix} & O & \\ O & S & O^* \\ & O & \end{matrix}\right]^{2-} + \left[\begin{matrix} & O^* \\ Cl & \\ & O^* \end{matrix}\right]^-$$

$$SO_3^{2-}(р) + ClO_2^-(р) = SO_4^{2-}(р) + ClO^-(р)$$

$$\left[\begin{matrix} & O \\ O & S \\ & O \end{matrix}\right]^{2-} + \left[\begin{matrix} & O^* \\ {}^*O & Cl \\ & \end{matrix}\right]^- \longrightarrow \left[\begin{matrix} & O & \\ O & S & O^* \\ & O & \end{matrix}\right]^{2-} + \left[\begin{matrix} & O^* \\ Cl & \\ & \end{matrix}\right]^-$$

У каких элементов и почему изменяется степень окисления? Составьте схему изменения степеней окисления.

2. У каких элементов и почему изменяется степень окисления в процессе электролиза расплава NaCl? Составьте уравнение реакции по электронному балансу.

3. Закончите уравнения следующих полуреакций:

$$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}; \ S^{2-} \rightarrow S; \ MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}; \ NO_2^- \rightarrow NO_3^-; \ SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$$

4. Учитывая изменения степеней окисления элементов, закончите уравнения следующих реакций:

$$S + Cl_2 \rightarrow H_2SO_4$$
$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO$$
$$I_2 + Cl_2 \rightarrow HIO_3$$
$$HNO_2 \rightarrow HNO_3 + NO$$

5. При сгорании в тепловых электростанциях каменного угля выделяется сернистый газ — один из агрессивных токсичных компонентов загрязнения атмосферы. Каменные угли содержат до 3% серы, и поэтому ежегодно в мире выбрасывается в атмосферу огромное количество сернистого газа. Для улавливания SO_2 предложены разные методы. Один из них основан на взаимодействии горячего воздуха, содержащего SO_2, с карбонатом кальция. Составьте уравнение этой реакции, имея в виду изменение степеней окисления серы и кислорода.

6. Приведены окислительные потенциалы полуреакций:

$$SO_4^{2-}+4H^++2e^-=SO_3^{2-}+H_2O,\ E^\circ=+0{,}22\ В$$
$$SO_4^{2-}+8H^++6e^-=S+4H_2O,\ E^\circ=+0{,}36\ В$$
$$SO_4^{2-}+10H^++8e^-=H_2S+4H_2O,\ E^\circ=+0{,}31\ В$$
$$Zn^{2+}+2e^-=Zn,\ E^\circ=-0{,}76\ В$$

Какие возможны реакции цинка с концентрированной серной кислотой? Составьте их уравнения.

7. Почему гидроксид железа (II) в щелочной среде буреет — окисляется кислородом воздуха?

$$Fe(OH)_3+e^-=Fe(OH)_2+OH^-,\ E^\circ=-0{,}53\ В$$
$$O_2+H_2O+4e^-=4OH^-,\ E^\circ=+0{,}401\ В$$

Составьте уравнение реакции.

8. Возможны ли реакции при сливании раствора азотистой кислоты

$$HNO_2+H^++e^-=NO+H_2O,\ E^\circ=+1{,}004\ В$$

с раствором: а) иодида калия; б) хлорида калия; в) манганата (VII) калия?

$$I_2+2e^-=2I^-,\ E^\circ=+0{,}536\ В$$
$$Cl_2+2e^-=2Cl^-,\ E^\circ=+1{,}359\ В$$
$$MnO_4^{2-}+8H^++5e^-=Mn^{2+}+4H_2O,\ E^\circ=+1{,}507\ В$$

Составьте уравнения возможных реакций.

9. Вычислите E°_{298} для полуреакции

$$^1/_2Cl_2\ (г)+e^-=Cl^-\ (р),$$

используя значения ΔG°_f.

10. Установите возможность получения хлора окислением концентрированной соляной кислоты диоксидом марганца. Не противоречат ли данные эксперимента значениям стандартных потенциалов полуреакций

$$MnO_2+4H^++2e^-=Mn^{2+}+2H_2O,\ E^\circ=1{,}23\ В$$
$$Cl_2+2e^-=2Cl^-,\ E_0=1{,}36\ В$$

11. Пользуясь методом ионно-электронного баланса, закончите уравнения следующих реакций:

$$Fe^{3+}+S^{2-}\rightarrow S+Fe^{2+}$$
$$MnO_4^-+Cl^-\rightarrow Mn^{2+}+Cl_2$$
$$MnO_4^-+SO_3^{2-}\rightarrow Mn^{2+}+SO_4^{2-}$$
$$CrO_4^{2-}+Cl^-\rightarrow Cr^{3+}+Cl_2$$

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Электродный потенциал связан с изменением энергии Гиббса соотношением

$$-nFE=\Delta G=\Delta H-T\Delta S$$

Если не учитывать энтропийный фактор ($T\Delta S$), то можно приближенно считать:

$$\Delta G\simeq\Delta H$$

Изменение энтальпии превращения металла в гидратированные катионы:

$$M\ (к) = M^{n+}\ (р) + ne^-$$

можно оценить с помощью цикла Борна-Габера, включающего три стадии:

$$\begin{array}{ccc} M\ (к) & \xrightarrow{\Delta H_{атомиз}} & M\ (г) \\ \Delta H \downarrow & & \downarrow \Delta H_{иониз} \\ M^{n+}\ (р) & \xleftarrow{\Delta H_{гидр}} & M^{n+}\ (г) + ne^- \end{array}$$

1) атомизация металла:

$$M\ (к) \rightarrow M\ (г),\ \Delta H_{атомиз} > 0$$

2) ионизация атомов металла:

$$M\ (г) - ne^- \rightarrow M^{n+}\ (г),\ \Delta H_{иониз} > 0$$

3) гидратация ионов металла:

$$M^{n+}\ (г) \rightarrow M^{n+}\ (р),\ \Delta H_{гидр} < 0$$

(Электрон также подвергается гидратации, но ради простоты ее учитывать не будем).

Разрушение кристаллической решетки ($\Delta H_{атомиз}$) и переход атомов в положительно заряженные ионы ($\Delta H_{иониз}$) требуют затраты энергии; наоборот, при гидратации ионов ($\Delta H_{гидр}$) энергия выделяется. Суммарный энергетический эффект равен алгебраической сумме:

$$\Delta H = \Delta H_{атомиз} + \Delta H_{иониз} + \Delta H_{гидр}$$

Сравним энергетику превращения натрия, серебра и водорода в гидратированные катионы (рис. 92).

Рассмотрим энергетику реакций

$$\begin{array}{l} Na\ (к) \rightarrow Na\ (г),\ \Delta H_{атомиз} = +108\ кДж \\ Na\ (г) \rightarrow Na^+\ (г) + e^-,\ \Delta H_{иониз} = +496\ кДж \\ \underline{Na^+\ (г) \rightarrow Na^+\ (р),\ \Delta H_{гидр} = -423\ кДж} \\ Na\ (к) \rightarrow Na^+\ (р) + e^-,\ \Delta H = +181\ кДж \end{array}$$

Как видим, превращение металлического натрия в гидратированные катионы требует затраты энергии (181 кДж/моль Na).

Согласно энергетике реакций

$$\begin{array}{l} Ag\ (к) \rightarrow Ag\ (г),\ \Delta H_{атомиз} = +285\ кДж \\ Ag\ (г) \rightarrow Ag^+\ (г) + e^-,\ \Delta H_{иониз} = +731\ кДж \\ \underline{Ag^+\ (г) \rightarrow Ag^+\ (р),\ \Delta H_{гидр} = +464\ кДж} \\ Ag\ (к) \rightarrow Ag^+\ (р) + e^-,\ \Delta H = +552\ кДж \end{array}$$

переход металлического серебра в гидратированные катионы требует затраты значительно большей энергии (552 кДж/моль Ag).

Превращение газообразного водорода H_2 в гидратированные катионы H^+:

$$\begin{array}{l} {}^1/_2H_2\ (г) \rightarrow H\ (г),\ \Delta H_{атомиз} = +218\ кДж \\ H\ (г) \rightarrow H^+\ (г) + e^-,\ \Delta H_{иониз} = +1312\ кДж \\ \underline{H^+\ (г) \rightarrow H^+\ (р),\ \Delta H_{гидр} = -1109\ кДж} \\ {}^1/_2H_2\ (г) \rightarrow H^+\ (р) + e^-,\ \Delta H = +432\ кДж \end{array}$$

также процесс эндотермический ($\Delta H = 432$ кДж/моль H^+).

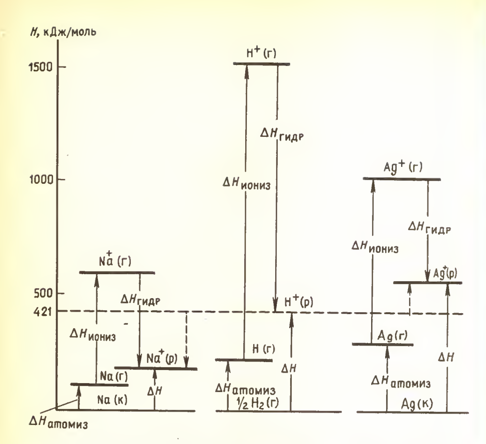


Рис. 92. Энтальпийная диаграмма превращения натрия, серебра и водорода в состояние гидратированных катионов

Таким образом, затраты энергии на атомизацию и ионизацию превышают количество энергии, выделяющейся при гидратации ионов, а потому окисление простых веществ — процесс эндотермический. Для его осуществления необходим соответствующий окислитель — акцептор электронов.

Напомним, что электродный потенциал измеряется относительно стандартного водородного электрода:

$$H^+ \ (р) + e^- = {}^1/{}_2H_2 \ (г)$$

и его значение определяется изменением энергии Гиббса реакции

$$M \ (к) + nH^+ \ (р) = M^{n+} \ (р) + {}^n/{}_2H_2 \ (г)$$

Рассмотрим возможность осуществления окислительно-восстановительной реакции

$$Na \ (к) + H^+ \ (р) = Na^+ \ (р) + {}^1/{}_2H_2 \ (г)$$

На окисление натрия:

$$Na \ (к) - e^- = Na^+ \ (р); \ \Delta H = +181 \ кДж$$

энергия затрачивается. В процессе восстаиовления ионов водорода:

$$H^+ \text{ (р)} + e^- = {}^1/{}_2H_2 \text{ (г)}, \ \Delta H = -432 \text{ кДж}$$

эиергия выделяется. В целом процесс

$$H^+ \text{ (р)} + Na \text{ (к)} = Na^+ \text{ (р)} + {}^1/{}_2H_2 \text{ (г)};$$
$$\Delta H = 181 - 421 = -240 \quad \text{кДж}$$

экзотермический, эиергетически разрешен.

Аналогичные рассуждения показывают, что окислительно-восстановительиая реакция

$$H^+ \text{ (р)} + Ag \text{ (к)} = Ag^+ \text{ (р)} + {}^1/{}_2H_2 \text{ (г)};$$
$$\Delta H = 552 - 421 = +131 \quad \text{кДж}$$

эиергетически запрещеиа, так как иа окислеиие — переход металлического серебра в гидратироваииые катиоиы — требуется больше эиергии (552 кДж/моль Ag), чем ее может выделиться при восстаиовлеиии иоиов водорода (421 кДж/моль H^+). Все это говорит о том, что иатрий в водиом растворе химически активиее водорода, а серебро меиее активио.

Таким образом, восстаиовительиая способиость металлов в водиых растворах зависит как от свойств самого простого вещества (эитальпия атомизации), так и от свойств его атомов (эитальпия иоиизации) и иоиов (эитальпия гидратации).

Поскольку измеиеиие эитальпии и эиергии Гиббса в стаидартиых условиях для полуреакции

$$H^+ + e^- = {}^1/{}_2H_2 \text{ (г)},$$

а также ее электродный потеициал приияты равиыми иулю, электродиый потеициал иатрия должеи быть отрицательиее, а серебра — положительиее потеициала водорода. (Напомиим, что E и ΔH имеют противоположиые зиаки.) Этим объясияется, что иатрий в электрохимическом ряду иапряжеиий иаходится до водорода, а серебро — после водорода:

Металл	Li	K	Ca	Na	Al	Zn	Pb	H_2	Cu	Ag	Hg
E°_{298}, В	−3,05	−2,95	−2,87	−2,71	−1,66	−0,76	−0,13	0	0,80	0,85	1,5

Выясиим, в чем осиовиая причииа различиой химической активиости цинка и меди, используя следующие даниые (в кДж иа $^1/_2$ моль M^{2+}):

	$\Delta H_{атомиз}$	$\Delta H_{иониз}$	$\Delta H_{гидр}$	ΔH
Циик	652	1323,5	−1037,6	351,1
Медь	169,5	1355,0	−1064,8	459,7

Эитальпии атомизации циика и меди близки, близки также и эитальпии гидратации их ионов. Но эти металлы существеиио отличаются эиергией атомизации: у меди оиа значительно больше, чем у циика (рис. 93). Поэтому медь, имея более прочную крисταллическую решетку, оказывается химически меиее активиой, чем циик; стаидартиый электродиый потеициал меди $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34$ В, а циика $E^\circ_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76$ В. В риду иапряжеиий циик расположеи до водорода, а медь — после водорода.

Литий ($E^\circ_{Li^+/Li} = -3{,}05$ В) в ряду иапряжеиий иаходится впереди калия ($E^\circ_{K^+/K} = -2{,}92$ В). Это легко объясияется, если сравиить следующие даииые (в кДж/моль):

	$\Delta H_{атомиз}$	$\Delta H_{иониз}$	$\Delta H_{гидр}$	ΔH
Литий	160,5	520,2	−531,4	149,3
Калий	89,2	418,8	−338,9	170,0

Эитальпия гидратации иоиов лития существеиио больше, чем иоиов калия, и перекрывает различия в эитальпии атомизации и иоиизации (рис. 93). Поэтому литий обладает в водиом растворе большей восстаиовительиой способиостью, чем калий.

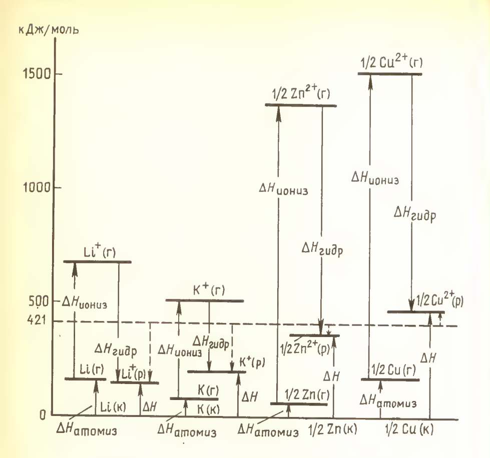


Рис. 93. Энтальпийная диаграмма превращения цинка, меди, лития и калия в состояние гидратированных катионов

1. Вычислите энтальпию перехода кальция, магния, натрия, свинца в состояние ионов в растворе по следующим данным:

$$Ca(к) \xrightarrow[177,3]{} Ca(г) \xrightarrow[1734,8]{} Ca^{2+}(г) \xrightarrow[-1615,0]{} Ca^{2+}(р)$$

$$Mg(к) \xrightarrow[146,4]{} Mg(г) \xrightarrow[2188,8]{} Mg^{2+}(г) \xrightarrow[-1953,9]{} Mg^{2+}(р)$$

$$Na(к) \xrightarrow[108,3]{} Na(г) \xrightarrow[495,8]{} Na^{+}(г) \xrightarrow[-422,6]{} Na^{+}(р)$$

$$Pb(к) \xrightarrow[195,6]{} Pb(г) \xrightarrow[2165,6]{} Pb^{2+}(г) \xrightarrow[-1514,6]{} Pb^{2+}(р)$$

Расположите эти металлы в ряд по уменьшению восстановительной способности в расчете на 1 моль теряемых атомами электронов. Сопоставьте этот ряд со значениями электродных потенциалов металлов.

2. Почему натрий в электрохимическом ряду напряжений металлов расположен после лития и калия?

РЕАКЦИИ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Условия одностороннего протекания реакций. Реакции двойного обмена. Реакции комплексообразования. Гидролиз.

УСЛОВИЯ ОДНОСТОРОННЕГО ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ

Реакции без изменения степени окисления элементов чаще всего протекают в жидких растворах с участием ионов. Ионные реакции обратимы. Смещение химического равновесия (иногда практически нацело) происходит при уменьшении концентрации каких-либо ионов за счет образования относительно малоионизирующихся молекул или комплексных ионов, малорастворимых или летучих соединений (правило Бертолле). Так, при нейтрализации ионная реакция идет в сторону образования малоионизирующихся молекул H_2O:

$$\begin{array}{lllll} NaOH\,(р) & +\ ^1/_2H_2SO_4\,(р) & =\ ^1/_2Na_2SO_4 & +\ H_2O\,(ж); & \Delta G^\circ = -80\ кДж \\ -419 & \quad -744 & \quad -126{,}8 & \quad -237 & \end{array}$$

$$\begin{array}{lllll} KOH\,(р) & +\ HNO_3\,(р) & =\ KNO_3\,(р) & +\ H_2O\,(ж); & \Delta G^\circ = -80\ кДж \\ -439 & \quad -111 & \quad -393 & \quad -237 & \end{array}$$

(под формулами соединений указаны значения их стандартных энергий Гиббса образования $\Delta G^\circ_{f,298}$, кДж/моль).

Реакции нейтрализации между сильными кислотами и щелочами протекают аналогично независимо от их природы: изменение G реакции соответствует протеканию одного и того же процесса:

$$H^+\ (р) + OH^-\ (р) = H_2O\ (ж), \quad \Delta G^\circ = -80\ кДж$$

При сливании растворов $BaCl_2$ и Na_2SO_4 образуется малорастворимое соединение $BaSO_4$ (рПР=9,97):

$$BaCl_2\ (р) + Na_2SO_4\ (р) = 2NaCl\ (р) + BaSO_4\ (к);$$

$$\begin{array}{llll} Ba^{2+}\,(р) & +\ SO_4^{2-}\,(р) & =\ BaSO_4\,(к); & \Delta G^\circ = -48\ кДж \\ -561 & \quad -744 & \quad -1353 & \end{array}$$

Реакция происходит также при образовании летучих соединений, удаляющихся из сферы реакции, например:

$$Na_2CO_3\ (р) + 2HCl\ (р) = 2NaCl\ (р) + CO_2\ (г) + H_2O\ (ж);$$

$$\begin{array}{lllll} CO_3^{2-}\,(р) & +\ 2H^+\,(р) & =\ CO_2\,(г) & +\ H_2O\,(ж); & \Delta G^\circ = -103\ кДж \\ -528 & \quad 0 & \quad -394 & \quad -237 & \end{array}$$

В противоположность рассмотренным реакциям сливание растворов NaCl и KNO_3 к химическому взаимодействию практически не приводит:

$$NaCl\ (р) + KNO_3\ (р) = NaNO_3\ (р) + KCl\ (р);\ \Delta G^\circ \approx 0$$

Ионы Na^+ и K^+, Cl^- и NO_3^- в растворе остаются неизменными.

Без изменения степени окисления элементов происходит также образование комплексных ионов. Например, нерастворимый в воде $Zn(OH)_2$ легко растворяется в присутствии аммиака за счет образования устойчивого катионного комплекса ($\lg K = 8{,}7$):

$$Zn(OH)_2 + 4NH_3\ (р) = [Zn(NH_3)_4](OH)_2\ (р)$$

Гидроксид цинка $Zn(OH)_2$ растворяется также в избытке щелочи с образованием анионного комплекса $Zn(OH)_4^{2-}$ ($\lg K = 17{,}7$):

$$Zn(OH)_2\ (к) + 2KOH\ (р) = K_2[Zn(OH)_4]\ (р)$$

1. В чем сущность реакции нейтрализации и почему она протекает практически до конца? В подтверждение ответа приведите и обоснуйте: а) значение константы равновесия; б) изменение энергии Гиббса этой реакции.

2. Почему при взаимодействии в растворе: а) NaOH и HNO_3; б) KOH и HCl; в) RbOH и H_2SO_4 изменение энергии Гиббса в расчете на 1 моль H_2O практически одно и то же?

3. Составьте уравнения реакций, протекающих при сливании растворов: а) $BaCl_2$ и Na_2SO_4; б) $BaCl_2$ и Na_2CO_3. Какая из этих реакций применяется в аналитической практике? В обоснование ответа приведите значения ПР и рПР продуктов реакций.

4. Составьте уравнения реакций, протекающих при действии на раствор $ZnSO_4$ недостатка и избытка: а) NH_3; б) KOH. Приведите количественную характеристику реакций и сравните глубину их осуществления (см. табл. 21, 24).

5. Почему реакция между карбонатом натрия и соляной кислотой необратима? Вычислите ΔG°_{298} этой реакции.

6. Вычислите ΔG°_{298} реакций в растворе между: а) NaCl и KNO_3; б) Na_2SO_4 и KCl. Возможно ли одностороннее протекание реакций между этими веществами? Ответ обоснуйте.

7. Сформулируйте условия одностороннего протекания реакций.

ГИДРОЛИЗ

Гидролиз — обменная реакция между веществом и водой. Механизм гидролиза для разных типов соединений различен и изучен недостаточно. Гидролиз солей можно рассматривать или как результат поляризационного взаимодействия ионов с их гидратной оболочкой, или как результат взаимодействия ионов соли с ионами воды. Различают гидролиз по катиону и гидролиз по аниону.

Гидролиз по катиону. Катион в водном растворе существует в виде катионного аквакомплекса. Гидролиз по катиону (имеющего координационное число 6) можно представить схемой:

$$\left[(H_2O)_5K{-}O{<}^{H\cdot}_{H}\right]^{n+}\cdot\cdot OH_2 \rightleftharpoons \left[K(H_2O)_3(OH_2)_3\right]^{(n-1)+} + OH_3^+$$

Очевидно, чем больше заряд и меньше размеры катиона, тем сильнее его поляризующее действие на молекулу воды гидратной оболочки, приводящее к разрыву связи O—H и появлению в растворе ионов оксония (водорода). Количественно гидролиз по

катиону характеризует константа ионизации (гидролиза) аквакомплекса:

$$[K(OH_2)_6]^{n+} \rightleftarrows [K(OH)(OH_2)_5]^{(n-1)+} + H^+$$

$$K_г = \frac{[K(OH)(OH_2)_5^{(n-1)+}][H^+]}{[K(OH_2)_6^{n+}]} \text{ или } K_г = \frac{[KOH^{(n-1)+}][H^+]}{[K^{n+}]}$$

Зависимость $pK_г$ ($pK_г = -\lg K$) от природы катиона иллюстрируют следующие данные:

Катион	Li^+	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
r, нм	0,068	0,098	0,074	0,057
$pK_г$	13,82	14,48	11,4	5,14

Чем гидролиз протекает глубже, тем меньше значение $pK_г$, а значение $K_г$ больше. В соответствии с увеличением заряда и уменьшением размеров катионов возможны два основных случая:

1) отсутствие заметного разложения молекул воды

$$Na^+ + HOH \rightarrow \text{реакция практически не идет}$$

Подобным образом ведут себя катионы щелочных и щелочноземельных металлов, т. е. катионы, образующие сильные основания — щелочи.

2) Обратимое разложение молекул воды с образованием гидроксоаквакомплексов:

$$[Al(OH)_2)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(OH)(OH_2)_5]^{2+} + OH_3^+,$$

или

$$Al^{3+} + HOH \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$$

Этот наиболее часто встречающийся случай характерен для двух и трехзарядных катионов (Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}), т. е. катионов, образующих слабые основания.

Гидролиз по аниону. Гидратация анионов осуществляется за счет водородной связи. В результате поляризационного взаимодействия между комплексообразователем (анионом) и молекулами воды может произойти присоединение протона к аниону и появлению в растворе ионов OH^-:

$$[ЭO_4]^{n-}\cdots H{-}OH \rightleftarrows [ЭO_3(OH)]^{(n-1)-} + OH^-$$

Понятно, что, чем больше отрицательный заряд и меньше размер аниона, тем легче осуществляется этот процесс. Возможны два основных случая:

1) отсутствие заметного разложения молекул воды

$$NO_3^- - HOH \rightarrow \text{реакция практически не идет}$$

Подобным образом ведут себя однозарядные анионы (Cl^-, Br^-, ClO_4^-), а также SO_4^{2-} и другие анионы сильных кислот;

2) обратимое разложение молекул воды:

$$CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

Этот наиболее часто распространенный случай характерен для двух- и многозарядных анионов (PO_4^{3-}, SO_3^{2-}, S^{2-}), т. е. анионов слабых кислот.

Суммарный эффект гидролиза определяется природой находящихся в растворе катионов и анионов.

1. Если соль в растворе распадается на катионы и анионы, слабо поляризующие свою гидратную оболочку, то гидролиз практически не происходит и pH среды не изменяется:

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

$$Na^+ + HOH \rightarrow \text{реакция практически не идет}$$

$$Cl^- + HOH \rightarrow \text{реакция практически не идет}$$

В этом случае можно сказать, что соли сильного основания и сильной кислоты гидролизу не подвергаются.

2. Если соль в растворе распадается на катионы, которые поляризуют молекулы воды гидратной оболочки, и анионы, слабо поляризующие их, то происходит гидролиз по катиону. При этом образуется кислая среда ($pH < 7$):

$$CuCl_2 \rightleftarrows Cu^{2+} + 2Cl^-$$

$$Cu^{2+} + HOH \rightleftarrows OH^+ + H^+$$

$$Cl^- + HOH \rightarrow \text{реакция практически не идет}$$

$$CuCl_2 + HOH \rightleftarrows (CuOH)Cl + HCl$$

Итак, гидролизу по катиону подвержены соли слабого основания и сильной кислоты.

3. Если соль в растворе распадается на катионы, которые слабо поляризуют молекулы воды, и анионы, поляризующие их, то происходит гидролиз по аниону. В результате гидролиза создается щелочная среда.

$$Na_2CO_3 \rightleftarrows 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

$$Na^+ + HOH \rightarrow \text{реакция практически не идет}$$

$$CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$$

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

Гидролиз по аниону происходит у солей сильных оснований и слабых кислот.

4. Если соль распадается в растворе на катионы и анионы, которые заметно поляризуют молекулы воды своей гидратной оболочки, то происходит гидролиз и по катиону и по аниону (полный гидролиз):

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

Этот случай имеет место для солей слабых оснований и слабых кислот.

Согласно принципу Ле Шателье степень гидролиза возрастает с разбавлением раствора (увеличение концентрации воды) и с повышением температуры.

Существенно отличается характер гидролиза ковалентных соединений. В большинстве своем они в воде на ионы не распадаются, а претерпевают необратимое гидролитическое разложение, например:

$$SiCl_4\ (ж) + 3HOH\ (ж) = H_2SiO_3\ (т) + 4HCl\ (р)$$
$$SiS_2\ (ж) + 3HOH\ (ж) = H_2SiO_3\ (т) + 2H_2S\ (р)$$

Гидролиз в большинстве случаев протекает через сложные процессы комплексообразования, катионной и анионной полимеризации комплексов. Образование двух- и многоядерных комплексов осуществляется за счет мостиковых атомов и их группировок: O, OH, SO_4^{2-} и др. Рассмотрим гидролиз по катиону Al^{3+}:

$$[Al(OH_2)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(OH)\ (OH_2)_5]^{2+} + OH_3^+,$$
$$K_г = 1{,}12 \cdot 10^{-5}$$
$$Al^{3+} + HOH \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$$

$$2\ [Al(OH)\ (OH_2)_5]^{2+} \rightleftarrows \left[\begin{array}{ccccc} H_2O & H & OH_2 & & \\ H_2O & & O & & OH_2 \\ & Al & & Al & \\ H_2O & & O & & OH_2 \\ H_2O & H & OH_2 & & \end{array}\right]^{4+} + 2H_2O$$

$$2AlOH^{2+} \rightleftarrows Al_2(OH)_2^{4+}$$

Возникают и более сложные комплексы. При гидролизе, например, Al_2S_3 образуется гидроксид алюминия переменного состава:

```
        OH2  H     OH2  H     OH2
         |   O      |   O      |
H2O —— Al        Al        Al
             O      |   O      |
             H     OH2  H     OH2
  HO    OH
             H          H     OH2
             O          O      |
     Al          Al          Al
             O          O      |
             H          H     OH2
  HO    OH   HO    OH
```

Гидролиз играет большую роль в жизнедеятельности живых организмов. Он существенно влияет на геохимические процессы. В химической промышленности гидролиз широко применяют для получения необходимых продуктов.

1. Приведены $pK_г$ первой ступени гидролиза по катиону:

$$M^{n+} + HOH \rightleftarrows MOH^{(n-1)+} + H^+;$$

$$K_г = \frac{[MOH^{(n-1)+}]\ [H^+]}{[M^{n+}]}; \quad pK_г = -\lg K_г$$

и радиусы участвующих в гидролизе катионов (с одинаковой электронной конфигурацией внешнего слоя s^2p^2, кроме Tl^+):

	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
$pK_г$	6,5	12	12,5	13,2	13,3
r, нм	0,034	0,074	0,104	0,120	0,138

	Al^{3+}	Ga^{3+}	In^{3+}	Tl^{3+}	Tl^+
$pK_г$	5	3	4	1	13
r, нм	0,057	0,062	0,092	0,105	0,136

Какова зависимость глубины протекания гидролиза от: а) радиуса катиона; б) заряда катиона? (Примите во внимание, что чем больше pK, тем меньше K.)

2. Объясните гидролиз $AlCl_3$, исходя из силы гидроксида алюминия и соляной кислоты. В обосновании ответа приведите константы ионизации основания и кислоты.

3. Объясните гидролиз Na_2CO_3, исходя из силы кислоты и основания, значения их констант ионизации.

4. При сливании растворов карбоната натрия и хлорида алюминия образуется осадок и выделяется газ. Объясните наблюдаемое.

5. Вычислите ΔG°_{298} реакций

$$2Al^{3+}(р) + 3S^{2-}(р) = Al_2S_3\ (к)$$

$$2Al^{3+}(р) + 6H_2O\ (ж) + 3S^{2-}(р) = 2Al(OH)_3\ (к) + 3H_2S\ (р)$$

Какой из этих процессов более вероятен? Чем это объясняется?

6. Составьте уравнение реакции образования комплекса

$$\left[\begin{array}{ccc} & H & \\ (H_2O)_4Ni & — O — & Ni(OH_2)_4 \\ | & & | \\ HO & & OH \\ | & & | \\ (H_2O)_4Ni & — O — & Ni(OH_2)_4 \\ & H & \end{array}\right]^{4+}; \quad Ni_4(OH)_4^{4+}; \quad Ni_4(OH)_4^{4+}$$

при гидролизе по катиону Ni^{2+} ($Ni(OH_2)_6^{2+}$).

7. Приведите выражения констант трех ступеней ионизации в растворе H_3PO_4 и констант ступенчатого гидролиза по аниону PO_4^{3-}. Какая из ступеней гидролиза по аниону PO_4^{3-} и почему протекает в наибольшей степени?

8. Составьте уравнения гидролиза PCl_5, P_2S_5, $POCl_3$, имея в виду образование кислот.

9. Составьте уравнения гидролиза по первой ступени следующих соединений:

$FeCl_3$, $FeCl_2$, $NiSO_4$, Na_2SO_3, K_2CO_3,
$BaCl_2$, $NaNO_3$, K_2SO_4, $CrCl_3$, $Cr(NO_3)_2$,
$MgCl_2$, $CaCl_2$, K_3PO_4

10. Какие соединения образуются при сливании растворов?

$FeCl_3 + Na_2S \rightarrow$
$FeCl_3 + Na_2CO_3 \rightarrow$
$Ni(NO_3)_2 + Na_2S \rightarrow$
$FeSO_4 + Na_2S \rightarrow$

11. Объясните возможность и продукты гидролиза KNO_3, Na_3PO_4, $AlCl_3$, исходя из значений констант ступенчатой ионизации соответствующих оснований и кислот (см. табл. 19, 20).

VII. ОБЗОР НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Простые вещества. Зависимость строения и свойств простых веществ от положения элементов в периодической системе. Получение простых веществ. Сложные вещества. Бинарные соединения. Двухэлементные соединения. Зависимость устойчивости и свойств двухэлементных соединений от атомного номера элемента с положительной степенью окисления. Неорганические полимеры с тетраэдрическими связями. Трехэлементные соединения. Их строение, свойства. Смешанные соединения. Твердые растворы. Эвтектические смеси. Оксосоединения *p*-элементов. Силикаты. Алюмосиликаты.

ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Простое вещество — это химическое соединение, образованное атомами одного элемента. Рассмотрим простые вещества, образованные элементами 3-го периода.

В атоме аргона нет непарных электронов:

E
↑↓ ↑↓ ↑↓ ($3p$)
↑↓ ($3s$)

Поэтому его атомы друг с другом химические связи не образуют. Иными словами, молекулы благородных (инертных) газов одноатомны. Между молекулами возможно лишь межмолекулярное взаимодействие.

Кристаллы аргона и других инертных газов являются молекулярными с высокими координационными числами (плотной упаковкой молекул в кристалле). Так, аргон имеет кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку (см. рис. 50, *а*).

Атомы хлора, имея один непарный электрон:

Cl $3s^23p^5$ E
↑↓ ↑↓ ↑ ($3p$)
↑↓ ($3s$)

могут объединяться только в двухатомные молекулы:

$$:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}\cdot + \cdot\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}: \rightarrow :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}+\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}}:$$

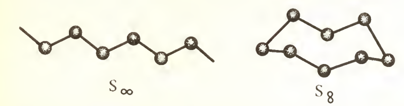
Кристаллы хлора имеют кубическую гранецентрированную решетку, образованную молекулами Cl_2 (см. рис. 50, *б*).

В атоме серы два непарных электрона:

S $3s^23p^4$ E

3s 3p

Поэтому ее атомы могут образовывать две связи и объединяться в зигзагообразные цепи разной длины и формы, например:



Поэтому для серы возможны аллотропные модификации. В обычных условиях наиболее устойчива форма молекулы в виде зигзагообразной цепочки, замкнутой в восьмичленное кольцо S_8. Из таких молекул состоит ромбическая сера.

При резком охлаждении расплавленной серы образуется пластическая сера, состоящая из длинных цепей, S_∞ (где ∞ достигает нескольких тысяч). Другие неустойчивые модификации серы построены из молекул S_6, S_4 и др. При высоких температурах молекула серы (как и кислорода) двухатомна S_2.

Атомы фосфора:

P $3s^23p^3$ E

3s 3p

имеющие три непарных *p*-электрона, объединяются друг с другом посредством трех ковалентных связей, которые располагаются по направлению ребер пирамиды (рис. 94). Это условие соблюдается, когда атомы объединяются в молекулу P_4 (рис. 94, *б*). В ней каждый атом фосфора образует три ковалентные связи и находится в одной из вершин пирамиды. Из таких молекул построена кристаллическая решетка белого фосфора. Поскольку белый фосфор имеет молекулярную решетку, он легкоплавок, летуч, растворим в некоторых органических растворителях.

При другом пространственном расположении атомов образуются полимерные модификации фосфора. Так, черный фосфор имеет атомно-слоистую структуру, в которой каждый атом фосфора связан с тремя другими (рис. 94, *в*). Структура других модификаций фос-

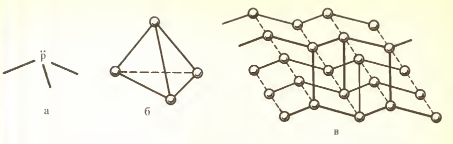


Рис. 94. Пространственное расположение химических связей *(а)*; строение молекулы P_4 *(б)*; структура черного фосфора *(в)*

фора не установлена. Используемый в лаборатории красный фосфор — смесь разных модификаций.

В атоме кремния четыре валентных электрона:

Si $3s^23p^2$ E

3p

3s

Связи, образуемые этими электронами, располагаются под углом 109,5° по направлению к вершинам тетраэдра (см. рис. 62). Поскольку каждый из атомов связан с четырьмя соседними, кремний имеет полимерную структуру. Его кристаллическая решетка координационная типа алмаза.

При переходе от кремния к алюминию и далее к магнию и натрию число валентных электронов уменьшается, а число свободных орбиталей увеличивается:

Al $3s^23p^1$ Mg $3s^2$ Na $3s^1$

E

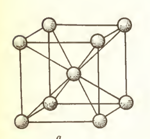
3p 3p 3p

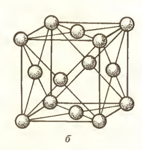
3s 3s

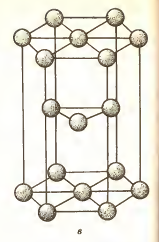
Это понижает прочность двухцентровой двухэлектронной связи и обусловливает переход к веществам с делокализованной (металлической) связью. Металлы имеют координационные решетки с максимально плотной упаковкой потому, что металлическая связь ненасыщаема и ненаправлена. Так, алюминий имеет кубическую гексагональную решетку (рис. 95, *в*), а натрий — кубическую объемноцентрированную решетку (рис. 95, *а*).

Таким образом, при переходе по периоду от *p*-элемента VIII группы к *s*-элементу I группы уменьшение числа валентных электронов обусловливает закономерный переход от неметаллов с молекулярной кристаллической решеткой (Ar, Cl_2, P_4) к неметаллам с атомно-цепной (S_∞), атомно-слоистой ($P_{2\infty}$) и атомно-координационной

Рис. 95. Кристаллические решетки металлов: *а* — кубическая объемно-центрированная; *б* — кубическая гранецентрированная; *в* — гексагональная плотноупакованная


а


б


в

($Si_{3\infty}$) структурами и далее к металлическим координационным кристаллам (Al, Mg, Na).

Примерно также изменяется структура простых веществ и в других периодах при переходе от *p*-элементов VIII группы к *s*-элементам I группы. Обзор структур простых веществ дан в таблице 26.

По мере изменения структуры и типа химической связи закономерно изменяются и свойства простых веществ — их плотность (рис. 96), температура плавления и кипения, электрическая проводимость. Так, в твердом состоянии аргон, хлор, ромбическая сера имеют молекулярную решетку, черный фосфор и кремний — атомную, а алюминий, магний и натрий — металлическую решетку. В обычных условиях аргон и хлор — газы, кремний — тугоплавкое вещество, а натрий — легкоплавкий металл:

	Ar	Cl_2	S (ромб)	P (красн)	Si	Al	Mg	Na
Температура плавления, °C	−189	−101	113	600	1420	660	650	98

Простые вещества отличаются и по электрической проводимости. Твердый хлор — диэлектрик, кремний — полупроводник, натрий — металлический проводник.

Структура и свойства простых веществ изменяются закономерно в подгруппах элементов. Ниже приведены константы атомов и простых веществ *p*-элементов IV группы:

	C (алмаз)	Si	Ge	β-Sn	Pb
Радиус атома, нм	0,77	0,134	0,139	0,158	0,175
Энергия ионизации атома, эВ	11,26	8,15	7,90	7,34	7,42
Межатомное расстояние, нм	0,154	0,234	0,244	0,316	0,350

Плотность, г/см³	3,52	2,33	5,32	7,29	11,34
Температура плавления, °С	3500	1415	937	232	327
Температура кипения, °С	—	3700	2830	2620	1745
Ширина запрещенной зоны, эВ	5,6	1,12	0,78	(металлы)	
Теплота возгонки, кДж/моль	716	469	383	301	196
Энтропия, Дж/(К·моль)	2,4	18,8	31,3	51,6	61,8
Твердость (по алмазу)	10	7	6	1,8	1,5

Как видно в ряду C—Si—Ge—Sn—Pb, в целом, радиус атома увеличивается, энергия ионизации уменьшается, что свидетельствует об усилении в этом ряду металлических признаков.

У атома углерода в образовании σ-связей могут принимать участие четыре, три или два электрона:

E ↑ 2s ↑↓ 2p ↑ ↑ —

sp^3, sp^2, sp

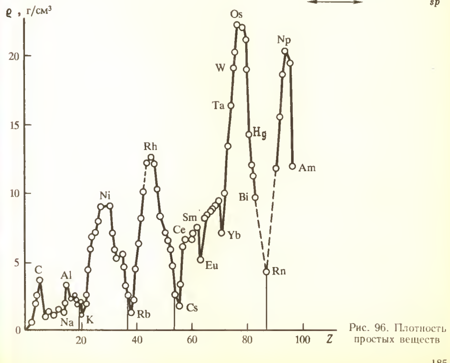


Рис. 96. Плотность простых веществ

Таблица 26

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
																H	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

1 2 3 4 5 6 7 8

Это отвечает тетраэдрическому расположению четырех σ-связей в алмазе, треугольному расположению трех σ-связей в графите и линейному расположению двух σ-связей в карбине:

C C —C—

В алмазе каждый атом углерода образует равноценные прочные σ-связи с четырьмя соседними (рис. 97, *а*). Это обусловливает исключительную твердость алмаза и отсутствие у него электронной проводимости в обычных условиях ($\Delta E = 5{,}7$ эВ). О жесткой структуре алмаза свидетельствует также очень небольшое значение его энтропии [2,4 Дж/(К·моль)].

Графит — слоистое кристаллическое вещество с гексагональной структурой (рис. 97, *б*). Атомы углерода объединены в макромолекулы $C_{2\infty}$, представляющие собой бесконечные слои из шестичленных колец. Четвертый электрон каждого из атомов макромолекулы (рис. 98) участвует в образовании делокализованной π-связи. Делокализация π-связи по всему слою определяет электрическую проводимость графита, его металлический блеск, серый цвет. Углеродные слои объединяются в кристаллическую решетку за счет слабых межмолекулярных сил. Поэтому графит довольно мягок, легко расслаивается. Энтропия графита больше (5,7 Дж/(К·моль), чем у алмаза.

Карбин — полупроводник ($\Delta E = 1$ эВ). Карбин синтезирован советскими учеными (В. В. Коршак и др.); позднее обнаружен в природе (минерал чаоит).

Аллотропные модификации углерода отличаются химической активностью. Согласно энтальпиям образования наиболее ста-

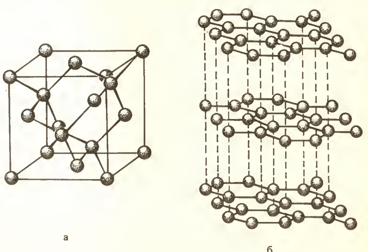


Рис. 97. Кристаллическая решетка алмаза *(а)* и графита *(б)*

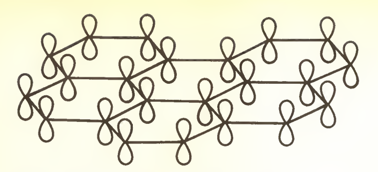


Рис. 98. Ориентация *p*-орбитали атомов углерода в макромолекуле $C_{2\infty}$

бильная модификация — карбин, а наименее стабильная — алмаз. Однако превращение модификаций одна в другую требует большей энергии активации.

Технически важными сортами угля — черного графита — является кокс, древесный уголь, сажа. Существуют аморфные модификации углерода, например *стеклоуглерод*. Он тугоплавок, химически инертен, обладает электрической проводимостью, характеризуется небольшой плотностью. Все это определяет его использование в атомной энергетике при изготовлении аппаратуры для особо агрессивных сред.

У кремния наиболее устойчива алмазоподобная модификация. Как и алмаз, она тугоплавка и отличается высокой твердостью. Вследствие частичной делокализации связи кремний имеет темно-серый цвет и похож на металл. Графитоподобная модификация кремния неустойчива.

В ряду Ge—Sn—Pb отчетливо усиливаются металлические свойства простых веществ. Германий — серое металлоподобное вещество. Хотя германий внешне похож на металл, он имеет алмазоподобную структуру. Олово в обычных условиях существует в виде β-модификации (белое олово). Это серебристо-белый металл, имеющий кристаллическую решетку с искаженно октаэдрической координацией атомов. При охлаждении ниже температуры 13,2 °C белое олово переходит в α-модификацию (серое олово) с алмазоподобной структурой. Этот переход сопровождается увеличением удельного объема (на 25,6%), в связи с чем олово рассыпается в порошок. Свинец — темно-серый металл с типичной для металлов структурой гранецентрированного куба (к.ч. = 12).

Изменение структуры в ряду C—Pb соответствует изменению их физических свойств. Кремний, германий и α-олово — полупроводники, а β-олово и свинец — металлы. Изменение типа химической связи в ряду C (алмаз) — Pb от ковалентной до металлической сопровождается понижением твердости веществ. Алмаз — самый твердый из всех простых веществ, довольно твердые и хрупкие кремний и германий, свинец же легко прокатывается в тонкие листы.

Температура плавления простых веществ. Температура плавления характеризуется состоянием равновесия твердой и жидкой фаз. При температуре плавления энергия Гиббса твердой и жидкой фаз одинаковая: $G_к = G_ж$, т. е. $\Delta G = 0$, или

$$\Delta H_{пл} = T_{пл}\, \Delta S_{пл}\,, \quad T_{пл} = \frac{\Delta H_{пл}}{\Delta S_{пл}}$$

Обсудим, как изменяется температура плавления в ряду C—Si—Ge—Sn—Pb. У неметаллов значения $\Delta H_{пл}$ и $\Delta S_{пл}$ существенно больше, чем у металлов. Плавление неметаллов сопровождается разрывом ковалентной связи, увеличением координационного числа атомов и возрастанием межъядерных расстояний. Так, при плавлении германия координационное число атомов возрастает от 4 до 8. Предполагают, что таким же изменением координационного числа атомов сопровождается плавление углерода и кремния. (В жидком состоянии углерод, кремний и германий — металлы.) Разрыв химических связей в неметалле определяет резкое возрастание энтальпии. Резкое изменение структуры при плавлении определяет большой прирост энтропии.

При плавлении металлов существенного изменения типа связи и структуры не происходит. Поэтому $\Delta H_{пл}$ и $\Delta S_{пл}$ олова и свинца имеют относительно низкие значения.

В ряду C—Si—Ge—Sn температура плавления уменьшается, а при переходе от Sn к Pb возрастает. Это можно качественно истолковать следующим образом. При одинаковом типе структуры твердой фазы в ряду простых веществ температура плавления тем ниже, чем меньше энергия связи. Поэтому в ряду C (алмаз)—Si—Ge, имеющих одинаковую (алмазоподобную) структуру, температура плавления падает; Sn и Pb имеют иную структуру, поэтому их температура плавления указанной закономерности не подчиняется.

В периодах температура плавления простых веществ вначале возрастает, а затем падает (рис. 99). Наименьшую температуру

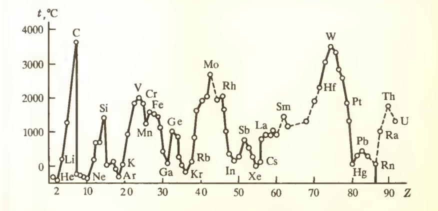


Рис. 99. Температура плавления простых веществ

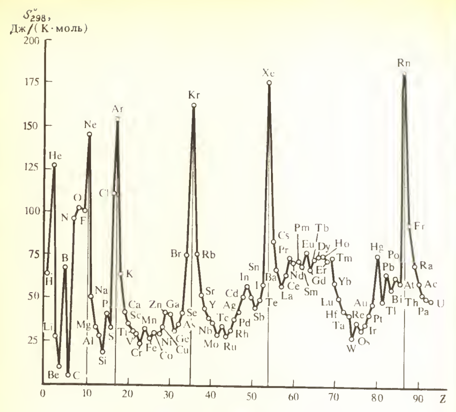


Рис. 100. Стандартная энтропия простых веществ

плавления имеют неметаллы молекулярной структуры, в особенности инертные газы. Вещества молекулярного строения в обычных условиях — газы (хлор, азот, кислород, водород), жидкости (бром) или относительно легкоплавкие вещества (иод, белый фосфор, сера). Из неметаллов наиболее тугоплавки алмаз и кремний, имеющие полимерную структуру.

Среди металлов наиболее тугоплавки *d*-металлы. Это объясняют проявлением в металле наряду с металлической связью (за счет *ns*-электронов) ковалентной связи (за счет $(n-1)d$-электронов). Наиболее высокая температура плавления у *d*-металлов VI и V групп, в атомах которых наибольшее число непарных $(n-1)d$-электронов.

Характер изменения энтропии простых веществ в зависимости от атомного номера элемента противоположен изменению их температур плавления (рис. 100). В периоде энтропия вначале уменьшается, а затем возрастает. Это соответствует переходу от мягкого щелочного металла к твердым ковалентным неметаллам (алмаз, кремний) и полуметаллам (германий, сурьма), а в конце периода — к одноатомным благородным газам.

1. Почему периодическая зависимость свойств от атомного номера элементов у простых веществ проявляется сложнее (рис. 96, 99, 100), чем у свободных атомов (см. рис. 12, 13, 15)?

2. Проанализируйте характер изменения значений: $\Delta H_{пл}$, $\Delta S_{пл}$, $T_{пл}$ в ряду Na—Mg—Al—Si—P—S—Cl_2—Ar:

	Na	Mg	Al	Si	P (белый)	S (ромб)	Cl_2	Ar
$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	2,60	8,96	10,68	46,5	0,63	1,59	6,41	1,17
$\Delta S_{пл}$, Дж/(К·моль)	6,72	9,71	11,47	27,5	1,97	4,10	—	14,07
$T_{пл}$, К	371	923	932	1683	317	386	172	84

3. Как структура атомов неметаллических элементов сказывается на структуре образуемых ими простых веществ? Какие возможны способы сочетания атомов друг с другом, если до завершения внешнего электронного слоя атомов недостает: а) одного; б) двух; в) трех; г) четырех электронов? Предскажите структуру криптона, брома, селена, мышьяка и германия.

4. Как структура простых веществ сказывается на температуре плавления в ряду Kr—Br_2—Se_{∞}—$As_{2\infty}$—$Ge_{3\infty}$?

5. Каков характер изменения энтальпии и энтропии при переходе графит→алмаз? Какие необходимы условия для осуществления этого превращения?

6. Объясните следующие факты. Кремний и германий неограниченно растворяются друг в друге в жидком и твердом состояниях. Германий, олово и свинец образуют друг с другом твердые растворы в очень ограниченных пределах. Германий, олово и свинец друг с другом образуют эвтектику. Например, сплав состава 74% Sn и 26% Pb имеет температуру плавления 181 °C. Эвтектика образуется также в системах Sn—Cd, Pb—Sb и пр.

7. Приведены сплавы олова и свинца: типографские (84%—62% Pb, 4—8% Sn, 10—15% Sb, 2—4% As), подшипниковые (80—60% Pb или Sn с добавкой Sb и Cd), легкоплавкие припои (80—60% Pb, 17—40% Sn, до 2,5% Sb или 90—50% Sn, остальное Pb). Почему эти сплавы имеют низкую температуру плавления?

8. Постройте график зависимости стандартной энтропии и твердости простых веществ от атомного номера *p*-элемента IV группы. Как согласуется характер изменения твердости и стандартной энтропии в ряду С (алмаз)—Si—Ge—Sn—Pb с их строением?

9. Вычислите температуру плавления (в кельвинах) щелочных металлов по следующим данным:

	Li	Na	K	Rb	Cs
$\Delta H_{пл}$, Дж/моль	3026	2603	2320	2200	2140
$\Delta S_{пл}$, Дж/(К·моль)	6,65	7,0	6,9	7,4	7,1

Каков характер изменения температуры плавления в ряду Li—Na—K—Rb—Cs и чем это объясняется?

10. Сравните температуры плавления вольфрама и цезия, имеющих объемно-центрированную кристаллическую решетку:

	Cs	W
$\Delta H_{пл}$, Дж/моль	2140	34 500
$\Delta S_{пл}$, Дж/(К·моль)	7,1	9,6

Чем объясняется резкое различие температур плавления вольфрама и цезия?

11. Почему инертные газы имеют очень низкую температуру плавления?

	Ne	Ar	Kr	Xe
$T_{пл}$, К	25,6	83,8	116,5	161,3

Почему в ряду Ne—Xe температура плавления повышается?

Химические элементы на Земле обычно находятся в составе сложных веществ. В земной коре преобладают кислородные соединения, из которых наиболее распространены силикаты, слагающие все главнейшие горные породы. Заметно менее распространены карбонаты, еще меньше — сульфидные и сульфатные минералы. Некоторые элементы встречаются в природе в виде простых веществ в самородном состоянии. В таблице 5 показаны наиболее часто встречающиеся формы существования элементов на Земле.

Получение простых веществ из сложных основано на окислительно-восстановительных реакциях. Окисление применяется для получения простых веществ элементов, степени окисления которых в соответствующих соединениях отрицательны, а восстановление — для получения простых веществ элементов, проявляющих в соответствующих соединениях положительные степени окисления.

Окислительно-восстановительные процессы осуществляются либо химическим, либо электрохимическим способом, а также термическим разложением соединений.

Получение простых веществ химическим окислением соединений. Этот метод применяется в технике для получения простых веществ наиболее электроотрицательных элементов, например брома, иода:

$$2NaBr + Cl_2 = 2NaCl + Br_2$$
$$2NaI + Cl_2 = 2NaCl + I_2$$

В лаборатории этим методом получают хлор, бром, иод:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Получение простых веществ химическим восстановлением соединений. В качестве восстановителя применяют уголь и оксид углерода (II), кремний, металлы (металлотермия), водород. Выбор того или иного восстановителя можно сделать при сопоставлении значений энергии Гиббса образования соответствующих соединений.

На рисунке 101 приведены графики зависимости ΔG_f° некоторых оксидов (в расчете на 1 моль O) от температуры в соответствии с уравнением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Для твердых оксидов линии ΔG с повышением температуры идут вверх, так как взаимодействие металлов с газообразным кислородом сопровождается уменьшением объема и соответственно уменьшением энтропии:

$$^x/_y M\ (к) + {}^1/_2 O_2\ (г) = {}^1/_y M_xO_y\ (к),\ \Delta S < 0.$$

Такой же характер изменения ΔG наблюдается для процесса взаимодействия водорода с кислородом

$$H_2\ (г) + {}^1/_2 O_2\ (г) = H_2O\ (г),$$

поскольку в этом случае объем системы также уменьшается.

Отрицательное значение энергии Гиббса образования газообразного оксида углерода (II) с повышением температуры увеличивается, так как окисление твер-

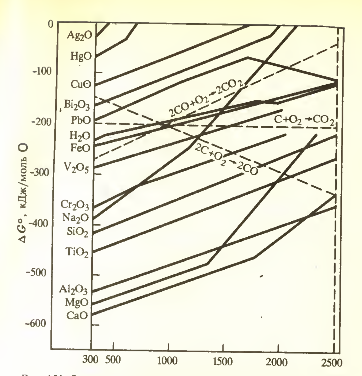


Рис. 101. Зависимость энергии Гиббса образования некоторых оксидов от температуры

дого вещества — графита — кислородом приводит к образованию газообразного продукта (энтропия системы возрастает):

$$\text{C (графит)} + {}^1/_2O_2\ (г) = CO\ (г),\ \Delta S = 89\ Дж/К$$

Чем устойчивее оксид, тем более отрицательное значение энергии Гиббса образования. Следовательно, последовательность расположения линий на рисунке вниз по вертикали соответствует повышению устойчивости оксидов. Простое вещество, которое образует более устойчивый оксид, является поэтому потенциальным восстановителем для менее устойчивого оксида. Иначе говоря, данный оксид будет восстанавливаться простым веществом, для которого линия ΔG_f расположена ниже.

Из приведенных на графике оксидов наиболее отрицательное значение ΔG_f имеют MgO и Al_2O_3. Следовательно, магний и алюминий могут выступать в качестве восстановителя любого из рассматриваемых оксидов. На этом основана магнийтермия и алюмотермия соответственно.

В технике алюмотермическим способом получают хром, марганец, ванадий:

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$
$$2Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3$$
$$V_2O_3 + 2Al = 2V + Al_2O_3$$

Методом магнийтермии получают в лаборатории кремний:

$$SiO_2 + 2Mg = Si + 2MgO$$

В качестве восстановителя оксидов применяют также кремний (силикотермия), водород (водородотермия), кальций (кальцийтермия):

$$WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$$
$$2NH_4ReO_4 + 4H_2 = 2Re + N_2 + 8H_2O$$
$$V_2O_5 + 5Ca = 2V + 5CaO$$

Углерод при соответствующих условиях может быть потенциальным восстановителем почти всех оксидов, так как восстановительная способность угля с увеличением температуры резко возрастает (линия $\Delta G_{f,\,CO}$ идет вниз). Так, по отношению к H_2O и SiO_2 его восстановительная способность проявляется при температуре выше 750 и 1 800 K соответственно:

$$H_2O + C = H_2 + CO$$
$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO,$$

т. е. когда вследствие усиления энтропийного фактора значение ΔG_f для CO становится более отрицательным, чем для H_2O и SiO_2 (рис. 101). Восстановительную способность углерода используют для производства водяного газа.

Для получения простых веществ часто используют галогениды. На рисунке 102 показана температурная зависимость энергии Гиббса образования некоторых хлоридов от температуры. Нетрудно догадаться, что для восстановления титана из его тетрахлорида можно использовать магний (магнийтермия):

$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2$$

Получение простых веществ при восстановлении хлоридов — основа *хлорной металлургии*. В этом методе руды подвергаются хлорированию и нужные элементы извлекаются из сырья в виде хлоридов. Хлориды разделяют и в дальнейшем подвергают восстановлению. Таким путем, в частности, получают титан. Из рутила TiO_2 хлорированием в присутствии восстановителя углерода получают тетрахлорид титана, который затем восстанавливают магнием (в атмосфере аргона или гелия):

$$TiO_2 + 2C + 2Cl_2\ (г) = TiCl_4\ (г) + 2CO\ (г);\ \Delta S > 0$$
$$TiCl_4 + 2Mg = Ti + 2MgCl_2;\ \Delta H < 0.$$

При промышленном производстве в выборе метода получения веществ решающим является его экономическая обоснованность. Так, несмотря на то, что углерод (в виде кокса) может быть потенциальным восстановителем оксидов почти всех металлов, имеется ряд причин, препятствующих более широкому его использованию. Такими причинами являются высокая стоимость необходимого для осуществления реакции нагрева, термическая неустойчивость футеровки печей, трудность подавления побочных реакций и пр. Если к веществу предъявляются повышенные требования по чистоте, дорогостоящей операцией оказывается часто последующая очистка полученного вещества. Как видно из рисунка 101, при температуре свыше 2 000 K (свыше 1 700 °C) углерод восстанавливает оксид титана (IV):

$$TiO_2 + 2C = Ti + 2CO\ (г);\ \Delta S > 0$$

Однако при этом образуется также очень устойчивый карбид титана:

$$Ti + C = TiC$$

По затрате энергии и необходимости последующей очень сложной очистки титана от примесей углетермический метод его получения не подходит.

Высокую чистоту получаемого простого вещества обеспечивает восстановление исходного вещества водородом. Восстановление водородом используют для получения вольфрама из WO_3, очень чистого железа из его оксидов, висмута из $BiCl_3$, тантала из $TaCl_5$, некоторых благородных металлов (рения из NH_4ReO_4, осмия из $(NH_4)_2OsCl_6$).

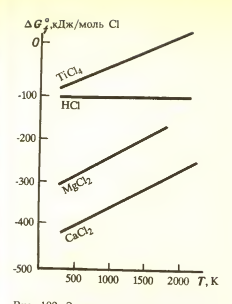


Рис. 102. Зависимость энергии Гиббса образования некоторых хлоридов от температуры

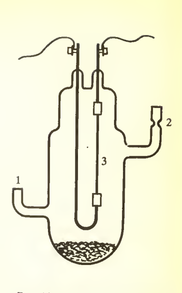


Рис. 103. Сосуд для получения титана термическим разложением иодида титана (IV)

Получение простых веществ термическим разложением соединений. Как видно из рисунка 101, при незначительном повышении температуры меняется знак значения энергии Гиббса образования оксидов ртути HgO и серебра Ag_2O: при низких температурах ΔG_f имеет отрицательное значение, а при высоких — положительное. Следовательно, эти оксиды уже при незначительном нагревании распадаются на простые вещества:

$$HgO = Hg + {}^{1}/_{2}O_2 \text{ (г)}$$
$$Ag_2O = 2Ag + {}^{1}/_{2}O_2 \text{ (г)}$$

В частности, поэтому при обжиге сульфидных руд оксид ртути не образуется, а получается металл в свободном состоянии:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2$$

Для большинства других оксидов термический распад на простые вещества возможен лишь при достаточно высокой температуре. Как видно из рисунка 101, оксид меди CuO, например, разлагается на простые вещества лишь при нагревании до температуры выше 1 600 K, что требует большой затраты энергии.

Простые вещества получают термическим разложением относительно малоустойчивых летучих веществ типа иодидов, гидридов, карбонилов, элементорганических соединений, например:

$$ZrI_4 = Zr + 2I_2$$
$$SiH_4 = Si + 2H_2$$

Термическое разложение соединений используют для получения особо чистых простых веществ. Часто применяют так называемый *иодидный метод* очистки металлов.

Сущность этого метода рассмотрим на примере получения особо чистого титана. В сосуд (рис. 103) через отверстие *1* поступает порошкообразный технической чистоты титан и иод, через отверстие *2* откачивают воздух. В ходе процесса сосуд нагревают до 600 °C в электрической печи, титановая проволока *3* нагрева-

ется электрическим током. При 200 °C титан и иод взаимодействуют с образованием TiI_4:

$$Ti + 2I_2 = TiI_4,$$

который при 377 °C сублимирует. Пары TiI_4 при соприкосновении с титановой проволокой, нагретой до 1 100—1 400 °C, разлагаются:

$$TiI_4 = Ti + 2I_2$$

Металлический титан оседает на проволоку, а пары иода вновь реагируют с исходным порошком металла. Таким путем удается получить титан очень высокой степени чистоты, поскольку большинство примесей, содержащихся в исходном металле, или не реагируют с иодом, или не образуют летучих при 377 °C иодидов.

Иодидным методом были впервые получены пластичные цирконий и титан.

Карбонильным методом получают высокочистые никель и железо. Металл, содержащий примеси, нагревают в присутствии оксида углерода (II):

$$Ni + 4CO = Ni(CO)_4$$

Получающийся тетракарбонил никеля $Ni(CO)_4$ (темп. кип. 43 °C) отгоняют от нелетучих примесей. Затем карбонил разлагают при нагревании до 150—200 °C:

$$Ni(CO)_4 = Ni + 4CO$$

Выделяющийся CO снова используют для получения карбонила. Рассмотрим карбонильный метод очистки железа:

$$Fe\ (\text{неочищ}) + 5CO \xrightarrow[1\cdot 10^7-2\cdot 10^7\ \text{Па}]{180-220\ ^\circ C} Fe(CO)_5 \xrightarrow{230-330\ ^\circ C} Fe\ (\text{чистый}) + 5CO$$

На первой стадии процесса оксид углерода (II) избирательно реагирует с железосодержащим сырьем с получением пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$. При этом происходит значительная очистка от микропримесей других металлов. На второй стадии при термическом разложении карбонила образуется чистое железо и CO, который повторно используется в процессе.

1. Вычислите ΔG°_{298} и ΔG°_{1200} реакций:

$$Ti\ (к) + 2I_2\ (к) = TiI_4\ (к) \text{ при 289 К}$$
$$Ti\ (к) + 2I_2\ (г) = TiI_4\ (г) \text{ при 1 200 К}$$

по следующим данным:

$$\Delta H^\circ_{298} = -385 \text{ кДж}; \ \Delta S^\circ_{298} = -17 \text{ Дж/К}; \ \Delta H^\circ_{1200} = 66 \text{ кДж};$$
$$\Delta S^\circ_{1200} = 305 \text{ Дж/К}$$

В каком направлении протекает процесс при: а) 298 К; б) 1 200 К? Какое практическое значение он имеет?

2. Приведите уравнения: а) кальцийтермического получения ванадия из оксида ванадия (V); б) магнийтермического восстановления ванадия из хлорида ванадия (III); в) получения сплава (феррохрома) углетермическим восстановлением хромистого железняка $FeCr_2O_4$.

3. Вычислите изменение энергии Гиббса при превращении TiO_2 (к) в $TiCl_4$ (г) и магнийтермическом получении титана из $TiCl_4$. Какой фактор — энтальпийный или энтропийный — определяет протекание этих реакций?

4. Вычислите ΔH и ΔS реакции восстановления оксида железа (III) оксидом углерода (II). Какой фактор — энтальпийный или энтропийный — способствует этой реакции?

5. Какой из металлов — натрий или цезий — вы выберете в качестве восстановителя для получения кальция из дихлорида кальция? Сравните ΔG° этих реакций. Какой из металлов и почему используют на практике?

6. Для восстановления каких оксидов, приведенных на рисунке 101, можно использовать оксид углерода (II)? Приведите уравнения реакций взаимодействия CO с: а) H_2O; б) FeO.

БИНАРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

К бинарным соединениям относятся двухэлементные соединения, а также трехэлементные соединения, состоящие из частиц, способных к самостоятельному существованию в растворе, например: двухэлементные соединения: $NaCl$, H_2O, CO_2, HCl; трехэлементные соединения: $NaOH$, $NaSH$, Na_2CO_3, Na_2CS_3, H_3PO_4, H_3PS_4, HPN_2

ДВУХЭЛЕМЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Характеристика двухэлементных соединений по типу химической связи. По типу химической связи бинарные соединения могут быть ионными, ковалентными, металлическими и со смешанным типом химической связи.

В соответствии с закономерным развитием электронных структур атомов свойства однотипных соединений в периодах и группах периодической системы изменяются закономерно (рис. 104). Рассмотрим бинарные соединения элементов второго периода:

	Li	C	Be	B	N	O	F
Фториды	LiF	BeF_2	BF_3	CF_4	NF_3	OF_2	F_2
Оксиды	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	O_2	—
Нитриды	Li_3N	Be_3N_2	BN	C_3N_4	N_2	—	—

Для любого из приведенных типов соединений степень полярности связи постепенно уменьшается.

Об изменении типа химической связи в ряду оксидов можно судить по значениям эффективных зарядов кислорода в соединениях

	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5
Эффективный заряд на атоме кислорода	0,80—	0,35—	0,24—	0,11—	0,05—
Кислотно-основные свойства	сильноосновный	амфотерный	слабокислотный	среднекислотный	сильнокислотный

В главных подгруппах с увеличением атомного номера элемента степень ионности связи в однотипных соединениях обычно увеличивается, например:

	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
Эффективный заряд на атоме кислорода	0,80—	0,81—	0,89—	0,92—	0,96—

В соответствии с изменением типа химической связи и структуры в свойствах бинарных соединений проявляется более или менее отчетливо выраженная периодичность. Об этом, например, свидетельствует характер изменения по периодам и группам стандартной энтропии, температуры плавления, энтальпии и энергии Гиббса образования однотипных соединений (рис. 104). В изме-

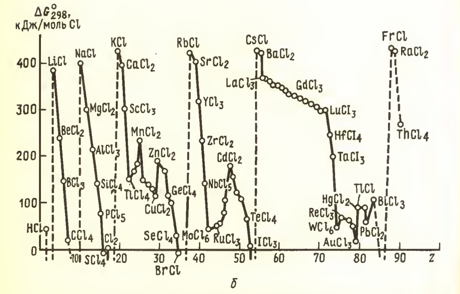


Рис. 104. Зависимость свойств двухэлементных соединений от атомного номера элемента с положительной степенью окисления:
а — температура плавления оксидов; *б* — энергия Гиббса образования хлоридов

нении параметров отчетливо проявляется также вторичная периодичность.

Кислотно-основные свойства бинарных соединений. В соответствии с изменением химической природы элемента закономерно изменяются и химические свойства соединений. Так, в случае оксидов в ряду Li_2O—BeO—B_2O_3—CO_2—N_2O_5 по мере уменьшения степени полярности связи (уменьшения отрицательного эффективного заряда атома кислорода δ) ослабляются основные и нарастают кислотные свойства: Li_2O — сильноосновный оксид, BeO — амфотерный, а B_2O_3, CO_2, и N_2O_5 — кислотные.

Как известно, при взаимодействии основного оксида с кислотным образуется соль:

$$\underset{\text{основный}}{Li_2O} + \underset{\text{кислотный}}{CO_2} = Li_2[CO_3]$$

Аналогичным образом взаимодействуют между собой и другие однотипные бинарные соединения с резким различием в полярности связи:

$$\begin{array}{lcll} LiF & + & BF_3 & = Li[BF_4] \\ Li_2S & + & CS_2 & = Li_2[CS_3] \\ \text{основный} & & \text{кислотный} & \end{array}$$

В этих реакциях LiF и Li_2S (подобно Li_2O) играют роль основных соединений, а BF_3 и CS_2 (подобно CO_2) — роль кислотных соединений.

Как видим, химическая природа бинарных соединений обусловлена химической природой электроположительного элемента: соединения металлических элементов проявляют основные свойства, а неметаллических элементов — кислотные:

LiF	BeF_2	BF_3	CF_4	NF_3	ClF_5
Li_2O	BeO	Be_2O_3	CO_2	N_2O_5	—
Li_3N	Be_3N_2	BN	C_3N_4	—	—
Li_2S	BeS	B_2S_3	CS_2	—	—
основные	амфотерные	кислотные			

Для сравнения основно-кислотных свойств бинарных соединений можно воспользоваться данными по ΔG соответствующих химических реакций. Ниже приведены реакции оксидов элементов 3-го периода с оксидом натрия:

$$Na_2O\ (к) + Al_2O_3\ (к) = 2NaAlO_2\ (к); \quad \Delta G^\circ_{298} = -175\ кДж;$$
$$Na_2O\ (к) + SiO_2\ (к) = Na_2SiO_3\ (к); \quad \Delta G^\circ_{298} = -197\ кДж;$$
$$Na_2O\ (к) + {}^1/_3P_2O_5\ (к) = {}^2/_3Na_3PO_4\ (к); \quad \Delta G^\circ_{298} = -371\ кДж;$$
$$Na_2O\ (к) + Cl_2O_7\ (г) = 2NaClO_4\ (к), \quad \Delta G^\circ_{298} = -587\ кДж$$

Как видно из значений ΔG° химических реакций, в ряду Al—Si—P—S—Cl по мере усиления неметаллических признаков элементов кислотные свойства их оксидов резко возрастают.

Соединения однотипных элементов проявляют общность свойств и при других реакциях, например при гидролизе. Так, бинарные соединения щелочных и щелочноземельных металлов гидролизу практически не подвергаются или же дают при этом щелочную среду:

$$NaCl + HOH \rightarrow \text{гидролиз практически не протекает}$$
$$Na_2O + HOH = 2NaOH$$
$$Na_2S + HOH = NaOH + NaSH$$

Наоборот, гидролиз бинарных соединений неметаллов протекает необратимо с образованием кислот:

$$BCl_3 + 3HOH = H_3BO_3 + 3HCl$$
$$B_2O_3 + 3HOH = 2H_3BO_3$$
$$B_2S_3 + 6HOH = 2H_3BO_3 + 3H_2S$$

Аналогично классифицируют соединения, в которых в качестве окислителей выступают два элемента, т. е. соединения типа оксид-галогенида, нитрид-галогенида, оксид-сульфида. Например, COS-оксосульфид углерода (IV) — кислотное соединение. Об этом свидетельствует его отношение к воде (при нагревании) и к основным соединениям:

$$COS + H_2O = H_2CO_3 + H_2S$$
$$COS + CaS = Ca[COS_2]$$

1. Вычислите ΔG° реакций CaO с: а) B_2O_3; б) Al_2O_3 с образованием метабората и метаалюмината кальция соответственно. Как отличаются по кислотно-основным свойствам B_2O_3 и Al_2O_3?

2. Сравните и обоснуйте различие гидролиза: а) хлоридов бора (III) и алюминия (III); б) сульфидов натрия и бора (III); в) нитратов калия и иода (I).

3. Какая среда — кислотная или основная — возникает при гидролизе: а) CS_2, COS, $COCl_2$; б) Na_2S, Na_2O, NaCl?

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ С ТЕТРАЭДРИЧЕСКИМИ СВЯЗЯМИ

Неорганический полимер с тетраэдрическими связями — алмаз. В его кристалле каждый из атомов углерода тетраэдрически связан с четырьмя другими атомами. В таблице 27 приведены сочетания элементов, приводящих к образованию соединений AB с тетраэдрической координацией атомов A и B (см. рис. 52, *в*).

Бор, алюминий, галлий, олово, индий и таллий с *p*-элементами V группы азотом, фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом соответственно образуют соединения типа $A^{III}B^{V}$. К ним относятся нитрид бора BN, фосфид алюминия AlP, арсенид галлия GaAs, стибид индия InSb, висмутид таллия TlBi. Эти соединения изоэлектронны простым веществам *p*-элементов IV группы — углероду, кремнию, германию, олову и свинцу. В кристаллах BN, AlP, GaAs, InSb, как и в отвечающих им изоэлектронным простым веществам — алмазе, кремнии, германии и α-олове, атомы A^{III} и B^{V} находятся в тетраэдрической координации друг относительно друга.

Имитация структуры простых веществ *p*-элементов IV группы наблюдается также в ряде двухэлементных соединений типа $A^{II}B^{VI}$, $A^{I}B^{VII}$, где A^{II} и A^{I} — элементы II и I групп соответственно; B^{VI} и B^{VII} — *p*-элементы VI и VII групп.

Таблица 27. **Сочетания элементов I—VII групп периодической системы, приводящие к образованию двухэлементных соединений с тетраэдрической координацией атомов**

Группа						
I	II	III	IV	V	VI	VII
Li	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	F
Na	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	Cl
Cu	**Zn**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**
Ag	**Cd**	**In**	α-Sn	**Sb**	**Te**	**I**
Au	Hg	**Tl**	Pb	Bi	Po	At

$A^{III}B^{V}$ (III — V)

$A^{II}B^{VI}$ (II — VI)

$A^{I}B^{VII}$ (I — VII)

* Символы элементов, дающих соединения АВ с тетраэдрическим расположением связи, выделены полужирным шрифтом.

Изоэлектронность и изоструктурность предопределяют далеко идущую аналогию между простыми веществами *p*-элементов IV группы и соединениями, образованными элементами, равноотстоящими от IV группы.

Так, межъядерные расстояния в кристаллах AlP (0,235 нм), GaAs (0,234 нм), InSb (0,280 им) практически равны расстояниям в изоэлектронных и изотипных им кристаллах Si (0,235 нм), Ge (0,245 нм) и α-Sn (0,280 нм). То же самое следует сказать о средней энергии химической связи: GaAs (150 кДж/моль) и Ge (163 кДж/моль), InSb (134 кДж/моль) и α-Sn (150 кДж/моль).

Как и в ряду простых веществ C—Si—Ge—Sn—Pb (см. с. 188), в ряду изоэлектронных и изоструктурных им соединений BN—AlP—GaAs—InSb—TlBi с увеличением радиуса атомов прочность ковалентной связи уменьшается, а возможность ее делокализации возрастает. Соответственно падают температура плавления и твердость, уменьшается ширина запрещенной зоны, а при переходе от InSb к TlBi (как и от α-Sn к Pb) изменяется и тип кристаллической решетки.

	BN	AlP	GaAs	InSb	TlBi
Тип кристаллической решетки	сфалерит	сфалерит	сфалерит	сфалерит	гранецентрированный куб
$d_{эх}$, нм	0,158	0,235	0,243	0,180	—
Т. пл., °С	—	2000	1237	536	—
ΔE, эВ	4,6	3,0	1,53	0,27	(металл)

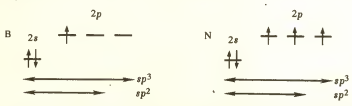
Об этом же свидетельствует внешний вид соединений: BN похож на алмаз, AlP — желтовато-серая масса, GaAs — темно-серое со смолистым блеском вещество, InSb имеет вид светло-серого сплава с металлическим блеском, TlBi — металлический сплав.

Аналогично изменяются свойства изоэлектронных и изоструктурных соединений типа $A^{II}B^{VI}$ и $A^{I}B^{VI}$ в подгруппах с возрастанием атомного номера элементов. При переходе в ряду соединений $A^{III}B^{V}$—$A^{II}B^{VI}$—$A^{I}B^{VII}$ по мере усиления различий элементов в химической природе увеличивается доля ионной связи, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны ΔE.

Многие вещества с тетраэдрическими связями — полупроводники. Они представляют большой интерес как материал для выпрямителей переменного тока, усилителей, фотоэлементов, датчиков, термоэлектрических генераторов и др. Многие из них успешно конкурируют с полупроводниковыми германием и кремнием. На основе InSb работают приборы, сигнализирующие о появлении нагретого тела на большом расстоянии. Арсенид галлия GaAs более перспективен, чем Si, в солнечных батареях.

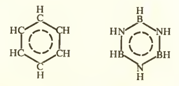
1. Нитрид бора существует в виде модификаций — графитоподобной (белый графит) и алмазоподобной (боразон). Объясните: а) строение; б) свойства этих веществ.

Решение. а) Атомы бора и азота имеют соответственно три и пять электронов:



Как и у углерода, у бора и азота орбитали могут находиться в состоянии sp^3- и sp^2-гибридизации. В нитриде бора BN на каждый атом приходится по четыре электрона. При sp^3-гибридизации орбиталей атомов B и N нитрид бора имеет структуру типа алмаза, при sp^2-гибридизации орбиталей — структуру типа графита (см. рис. 97).

2. Ниже приведены структурные формулы бензола и боразола (неорганический бензол):



По структуре и некоторым свойствам боразол похож на бензол и поэтому его образно называют «неорганическим бензолом». Объясните строение боразола и его свойства.

3. Объясните строение и общность свойств следующих пар соединений углерода и соединений бора — азота:

H_3C-CH_3	H_2C=CH_2	HC≡CH
этан	этилен	ацетилен

$H_3B—NH_3$	$H_2B{=}NH_2$	$NB{\equiv}NH$
боразон	боразен	боразин

4. Приведите структурные формулы соединений алюминия с азотом и водородом, которые однотипны этану (алазан), этилену (алазен), ацетилену (алазин), бензолу (алазол).

ТРЕХЭЛЕМЕНТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Производные анионных комплексов. Как мы видели, при взаимодействии резко различных по химической природе бинарных соединений образуются новые химические соединения, среди которых наиболее просты по составу трехэлементные соединения:

$$NaF + BF_3 = Na[BF_4]$$

$$\underset{\text{основный}}{Na_2O} + \underset{\text{кислотный}}{CO_2} = Na_2[CO_3]$$

По типу химической связи между внутренней и внешней сферами эти соединения могут быть ионными, ионно-ковалентными и ковалентными.

На устойчивость подобных соединений большое влияние оказывает природа атомов внешней сферы. Последние в большей или меньшей степени вызывают контрполяризацию (ослабление внутренних связей) анионного комплекса. При этом чем выше у атома склонность к образованию ковалентной связи (выше ЭО), тем его контрполяризующее действие сильнее. В этом нетрудно убедиться, сопоставив температуры и значения ΔG°_{298} распада оксокарбонатов s-элементов II группы:

$$ЭCO_3\ (к) = ЭO\ (к) + CO_2\ (г)$$

	Ba	Sr	Ca	Mg	Be
Электроотрицательность, Э	0,89	0,95	1,00	1,31	1,57
Карбонат	$BaCO_3$	$SrCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$BeCO_3$
Температура распада карбоната, °C	1300	1100	840	400	100
ΔG_{298} распада карбоната, кДж/моль	216	183	130	65	−30

При нагревании $MgCO_3$ ($\Delta G = 65$ кДж/моль) распадается на MgO и CO_2 уже при 400 °C, тогда как распад $BaCO_3$ ($\Delta G = 216$ кДж/моль) на BaO и CO_2 становится заметным лишь при 1 300 °C. Это соответствует уменьшению контрполяризующего действия в ряду $Be^{2+}—Mg^{2+}—Ca^{2+}—Sr^{2+}—Ba^{2+}$, т. е. усилению тенденции к образованию ионной связи между внешней и внутренней сферами.

Таким же образом можно объяснить уменьшение термической устойчивости по мере увеличения электроотрицательности атома внешней сферы в ряду $KNO_3—HNO_3—FNO_3$.

В KNO_3 ионы K^+ и NO_3^- изолированы друг от друга. В ковалентных HNO_3 и FNO_3 за счет образования связи H—O и F—O в ионе NO_3^- нарушается прежнее распределение электронной плотности (π-связывание), что приводит к снижению его устойчивости. Так, если ионное соединение KNO_3 разлагается лишь выше 400 °С, то ковалентное HNO_3 начинает заметно разлагаться уже при обычной температуре и освещении, а FNO_3 существует лишь при температурах ниже −5 °С.

Подобным же образом объясняется хорошо известный факт меньшей устойчивости кислот со сложными кислотными остатками по сравнению с их солями. Можно напомнить, что, например, соли Na_2CO_3, K_2SO_3, $KClO_3$, KBF_4 вполне устойчивы, тогда как однотипные соединения водорода H_2SO_3, $HClO_3$, HBF_4 вследствие их неустойчивости в свободном состоянии не получены, а H_2CO_3 существует лишь при −30 °С.

СМЕШАННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ, ЭВТЕКТИКИ

В зависимости от природы исходных соединений при их взаимодействии друг с другом возможны следующие случаи. Взаимодействие резко различных по химической природе соединений приводит к образованию новых химических соединений. Примеры такого взаимодействия были рассмотрены выше.

По мере уменьшения различий в химической природе взаимодействующих соединений возможность образования комплексных анионов уменьшается, поэтому возникают либо смешанные соединения, либо твердые растворы, либо эвтектики.

Смешанные соединения получаются при взаимодействии соединений элементов, в равной мере склонных к комплексообразованию, например:

$$CuS + FeS = CuFeS_2 \text{ (халькопирит)}$$

$$MgO + Al_2O_3 = MgAl_2O_4 \text{ (шпинель)}$$

смешанное соединение

Смешанные соединения — это полимеры, в которых атомы обоих электроположительных элементов играют роль комплексообразователей, т. е. с химической точки зрения равноценны. Так, если кристалл KBF_4 имеет островную структуру и в нем можно выделить ионы K^+ и BF_4^-, то смешанное соединение $CuFeS_2$ (халькопирит) — координационный полимер. В его кристаллической решетке атомы Cu и Fe находятся в состоянии sp^3-гибридизации и заключены в тетраэдры из атомов серы — структурные единицы (комплексы) CuS_4 и FeS_4 (рис. 105), т. е. халькопирит $CuFeS_2$ — двойной сульфид меди (II) и железа (II).

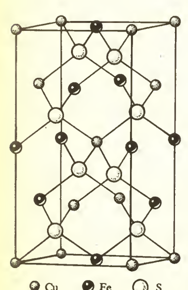


Рис. 105. Кристаллическая решетка халькопирита $CuFeS_2$

К двойным оксидам относятся магнетит $FeFe_2O_4$ (Fe_3O_4), хромистый железняк $FeCr_2O_4$ ($Fe(CrO_2)_2$), шпинель $MgAl_2O_4$ ($Mg(AlO_2)_2$) сурик Pb_2PbO_4 (Pb_3O_4) и им подобные соединения.

Если электроположительные элементы взаимодействующих соединениий способны образовывать близкие по строению, размеру и устойчивости структурные едииицы (комплексы), то получаются твердые растворы замещения:

$$KNO_3 + RbNO_3 = KNO_3 - RbNO_3 \text{ твердый раствор.}$$

Соединения элемеитов, близкие по химическим свойствам, но различающиеся строением и размерами атомов (ионов), химически не взаимодействуют, а дают механическую смесь кристаллов — эвтектику. Например, эвтектическая смесь образуется при совместиой кристаллизации KCl ($r_{K^+} = 0{,}133$ нм) и LiCl ($r_{Li^+} = 0{,}068$ нм):

$$LiCl + KCl = \underset{\text{эвтектика}}{LiCl + KCl}$$

1. Экспериментально показано, что в системе $FeCl_2$—$MnCl_2$ образуется твердый раствор, в системе $FeCl_2$—$CuCl_2$ возникает эвтектика, а в системе $FeCl_2$—KCl образуются соединения $KFeCl_3$ и K_2FeCl_4. Как можно объяснить эти факты?

2. Почему в системе NaCl—KCl возможно образование твердого раствора, а в системе LiCl—KCl — только эвтектики?

3. Объясиите, почему температура разложения повышается в ряду $LiBrO_4$ (200 °C)—$NaBrO_4$ (230 °C)—$KBrO_4$ (275 °C)—$RbBrO_4$ (290 °C)—$CsBrO_4$ (300 °C).

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Вопросы химического взаимодействия металлов между собой, а также металлов с неметаллами, если продукты их взаимодействия сохраняют металлические свойства, изучает один из разделов неорганической химии — *металлохимия*.

Если расположить металлы в порядке усиления их химического взаимодействия друг с другом, то получится следующий ряд:

а) не взаимодействующие друг с другом ни в жидком, ни в твердом состоянии;

б) взаимно растворяющиеся в жидком состоянии, а в твердом состоянии образующие эвтектику;

в) образующие друг с другом жидкие и твердые растворы любого состава;

г) образующие между собой одно или несколько металлических соединений, называемых интерметаллическими.

Металлические твердые растворы. Металлы характеризуются повышенной склонностью растворять металлы и в меньшей степеии — неметаллы. Эта способность — следствие предельиой нелокализованности металлической связи. Вследствие дефицита электронов (см. рис. 64) валеитная зона металлического кристалла может принимать иекоторое число добавочных электронов, ие вызывая изменений структуры и металлических признаков кристалла. Образованию твердых растворов благоприятствует близость химических свойств, атомиых радиусов и типов кристаллической структуры исходных веществ (см. с. 111). Несоблюдение одного из этих

условий приводит к тому, что твердые растворы между компонентами образуются лишь в ограниченных пределах концентраций или же не образуются вообще. Например, предельная растворимость ряда металлов в никеле (d^8s^2, $r=0{,}124$ нм) выражается в виде следующего ряда:

	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	Sc	Ca	K
Валентные электроны	d^7s^2	d^6s^2	d^5s^2	d^5s^1	d^3s^2	d^2s^2	d^1s^2	s^2	s^1
Радиус атома, нм	0,125	0,126	0,130	0,127	0,134	0,146	0,164	0,197	0,236
Растворимость, мол. доли, %	100	100	100	50	43	15	?	практически нерастворимы	

Близкие по химическим свойствам и размерам атомов никель, кобальт, железо и марганец образуют друг с другом непрерывный ряд твердых растворов. В ряду Cr—V—Ti по мере увеличения различий в химических свойствах растворимость металлов в никеле падает. Кальций и калий, которые резко отличаются от никеля по свойствам и атомным размерам, твердых растворов с ним практически не образуют.

Интерметаллические соединения. В противоположность твердым растворам интерметаллические соединения, как правило, имеют сложную кристаллическую структуру, отличную от структур исходных металлов. Свойства интерметаллидов также существенно отличаются от свойств исходных компонентов. Так, в обычных условиях интерметаллиды уступают чистым металлам по электрической проводимости и теплопроводности, но превосходят их по твердости и температуре плавления. Например:

	Mg	β-Sn	Mg_2Sn
Температура плавления, °С	650	232	778
Электрическая проводимость*	21	8	0,1
Ширина запрещенной зоны, эВ	—	—	0,34

Все это показывает, что интерметаллиды можно рассматривать как соединения с сочетанием разных типов химической связи (металлической, ковалентной и ионной). Относительная доля того или иного типа связи в разных интерметаллидах меняется при этом в широких пределах.

Разнообразие типов химической связи и кристаллических структур обусловливает у интерметаллических соединений широкий спектр физико-химических, электрических, магнитных, механических и других свойств. Так, их электрические свойства могут иногда изменяться от сверхпроводимости в жидком гелии до полупроводимости при обычных условиях.

Интерметаллиды обладают и весьма своеобразными механическими свойствами, которые чувствительны к воздействию температур. При обычных условиях большинство интерметаллидов очень тверды и хрупки. При температуре же, составляющей 70—90% от их температуры плавления, они ведут себя как пластичные тела. Основная причина этого — возрастание в них доли металлической связи при нагревании.

Многие интерметаллические соединения отличаются высокой теплотой образования и химической стойкостью.

1. Объясните различную растворимость в титане (d^2s^2, $r=0{,}146$ нм) следующих металлов:

* Здесь электрическая проводимость ртути принята за единицу.

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Электронная конфнгурацня	d^3s^2	d^5s^1	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2
Атомиый радиус	0,134	0,127	0,130	0,126	0,125	0,124
Растворимость, мол. доли, %	100	100	28	20	13	10

2. Растворимость в никеле меди составляет 100 мол. долей, а серебра — всего 2 мол. доли. Почему при одинаковом числе валентных электроиов растворимость меди и серебра столь различна?

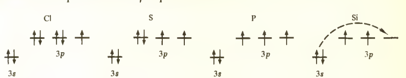
3. Почему Ge н Si иеограничеиио растворяются друг в друге в жндком и твердом состояиии; Ge, Sn и Pb образуют друг с другом твердые растворы в очеиь ограничеиных пределах; Sn и Pb с Ge и друг с другом образуют эвтектику? Каков состав легкоплавких припоев иа осиове Sn и Pb?

4. В чем отличие карбида железа и твердого раствора углерода в сплаве железа? Как влияет присутствие углерода в сплаве иа свойства стали и чугуиа?

ОКСОСОЕДИНЕНИЯ p-ЭЛЕМЕНТОВ

ОКСИДЫ И ГИДРОКСИДЫ

Рассмотрим оксосоединения *p*-элементов 3-го периода для ряда Cl (VII)—S (VI)—P (V)—Si (IV). В высшей степени окисления устойчивое координационное число этих элементов в кислородных соединениях равно 4 за счет участия в образовании химических связей электронов *s*- и *p*-орбиталей:



Это отвечает тетраэдрической структурной единице Э O_4. В свободном состоянии эта группировка атомов представляет собой радикал с одним, двумя, тремя и четырьмя непарными электронами соответственно:

$$\cdot ClO_4 \quad \cdot\dot{S}O_4 \quad \cdot\dot{\underset{\cdot}{P}}O_4 \quad \cdot\dot{\underset{\cdot}{Si}}O_4\cdot$$

В свободном состоянии радикалы неустойчивы. За счет присоединения электронов они превращаются в тетраэдрические ионы $ЭO_4$ с зарядом 1—, 2—, 3— и 4— (табл. 28):

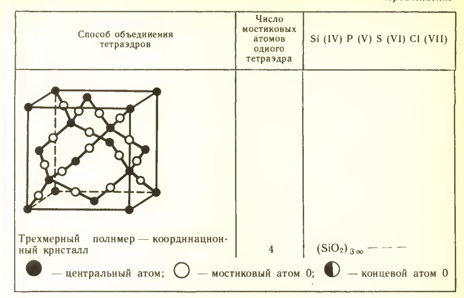
$$ClO_4^- \quad SO_4^{2-} \quad PO_4^{3-} \quad SiO_4^{4-}$$

В ионах $ЭO_4^{n-}$ электронная плотность (в том числе и за счет заряда иона) распределяется равномерно, и все четыре атома кислорода равноценны.

Тетраэдрические радикалы $ЭO_4$ образуют соединения за счет химических связей, обусловленных непарными электронами. При этом радикал ClO_4 может образовать только одну связь, радикал SO_4 — две, радикал PO_4 — три, а радикал SiO_4 — четыре связи. Справедливость сказанного подтверждается экспериментальными

Таблица 28. **Способы объединения тетраэдрических структурных единиц, состав и строение оксосоединений Cl (VII), S (VI), P (V), Si (IV)**

Способ объединения тетраэдров	Число мостиковых атомов одного тетраэдра	Si (IV) P (V) S (VI) Cl (VII)
Мономер	0	SiO_4^{4-} PO_4^{3-} SO_4^{2-} ClO_4^{-}
Димер	1	$Si_2O_7^{6-}$ $P_2O_7^{4-}$ $S_2O_7^{2-}$ $Cl_2O_7^{0}$
Тример	2	$(SiO_3^{2-})_3$ $(PO_3^{-})_3$ $(SO_3^{0})_3$ — $Si_3O_9^{6-}$ $P_3O_9^{3-}$ $S_3O_9^{0}$—
Цепной полимер	2	$(SiO_3^{2-})_{\infty}$ $(PO_3^{-})_{\infty}$ $(SO_3^{0})_{\infty}$
Слоистый полимер	3	$(Si_2O_5^{2-})_{2\infty}$ $(P_2O_5^{0})_{2\infty}$ — —



Продолжение

Способ объединения тетраэдров	Число мостиковых атомов одного тетраэдра	Si (IV) P (V) S (VI) Cl (VII)
Трехмерный полимер — координационный кристалл	4	$(SiO_2)_{3\infty}$ — — —

● — центральный атом; ○ — мостиковый атом O; ◐ — концевой атом O

данными по составу и строению оксидов Cl_2O_7, SO_3, P_2O_5, SiO_2, а также соответствующих кислот и их солей.

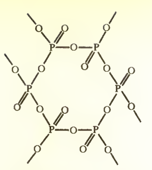
Молекула оксида хлора (VII) Cl_2O_7 состоит из двух оксохлоратных тетраэдров ClO_4 (табл. 28), объединенных одной общей вершиной (атомом кислорода). В плоскостном изображении строение Cl_2O_7 можно представить структурной формулой

```
      O           O
      ‖           ‖
O ═══ Cl ─── O ─── Cl ─── O
      ‖           ‖
      O           O
```

В оксиде серы (VI) тетраэдры SO_4 на образование мостиков предоставляют по две вершины (два атома кислорода), что приводит к цепной структуре $(SO_3)_\infty$ (см. табл. 28):

```
       O         O         O
       ‖         ‖         ‖
── O ── S ── O ── S ── O ── S ── O ──
       ‖         ‖         ‖
       O         O         O
```

При использовании на образование мостиков трех вершин оксофосфатных тетраэдров PO_4 образуется слоистая структура $(P_2O_5)_{2\infty}$ (см. табл. 28):



Оксид кремния (IV) SiO_2 за счет четырех мостиковых атомов кислорода имеет координационную структуру (см. табл. 28) $(SiO_2)_{3\infty}$.

Усложнение структур в ряду одного и того же класса соединений обусловливает повышение температуры плавления и уменьшение химической активности соединений. Так, в ряду Cl_2O_7—$(SO_3)_\infty$—$(P_2O_5)_{2\infty}$—$(SiO_2)_{3\infty}$ резко повышается температура плавления (°C):

Cl_2O_7	$(SO_3)_\infty$	$(P_2O_5)_{2\infty}$	$(SiO_2)_{3\infty}$
−93,4	62,2	580	1713

В этом же ряду падает химическая активность. В частности, существенно различно их отношение к воде. Взаимодействие Cl_2O_7 с водой непосредственно приводит к образованию хлорной кислоты:

$$Cl_2O_7 + H_2O = 2HClO_4$$

Достаточно легко разрываются и связи —S—O—S— в $(SO_3)_\infty$, и образуется серная кислота:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Взаимодействие же с водой оксида фосфора (V) протекает весьма сложно с образованием разнообразных полифосфорных кислот, и только после длительного кипячения $(P_2O_5)_{2\infty}$ в воде (в присутствии сильных кислот) происходит разрыв связей O—P—O в полимерах и образование H_3PO_4.

Разрыв же связей —Si—O—Si— в трехмерном полимере $(SiO_2)_{3\infty}$ в воде практически не происходит. Поэтому оксид кремния (IV) в воде не растворяется.

Подводя итог, можно отметить, что оксид хлора (VII) имеет только одну модификацию, состоящую из молекул Cl_2O_7. Сера (VI) образует как открытые $(SO_3)_\infty$ (полимер), так и замкнутые $(SO_3)_n$ цепочки, например:

При этом каждый оксосульфатный тетраэдр объединяется с соседними за счет двух своих вершин — двух мостиковых атомов кислорода. Таким образом, оксид серы (VI) существует в виде нескольких модификаций. При конденсации паров SO_3 образуется летучая жидкость (темп. кип. 44,8 °С), состоящая преимущественно из циклических тримерных молекул $(SO_3)_3$.

При охлаждении до 16,8 °С она затвердевает в прозрачную массу, напоминающую лед. Эта льдовидная модификация (γ-SO_3) при хранении постепенно превращается в модификацию, по внешнему виду напоминающую асбест. Асбестовидная модификация (α-SO_3) состоит из зигзагообразных цепей $(SO_3)_\infty$ различной длины. Структурные особенности модификаций SO_3 обусловливают различие их физических свойств и химической активности. Так, в противоположность льдовидной модификации асбестовидная менее летуча и с водой взаимодействует менее активно.

Оксид фосфора (V) также существует в виде ряда модификаций, отличающихся характером расположения тетраэдров PO_4. При окислении белого фосфора образуется так называемая летучая модификация P_2O_5, состоящая из молекул P_4O_{10}:

Поскольку кристаллическая решетка этой модификации молекулярная, она легко возгоняется (темп. возг. 359 °С), исключительно активно взаимодействует с водой. Другие модификации, будучи полимерными, имеют высокие температуры плавления, они химически менее активны.

Весьма разнообразны модификации оксида кремния (IV) SiO_2. Три основные формы — кварц, тридимит и кристобаллит (рис. 53, *в*) — построены из тетраэдров SiO_4, соединенных между собой таким образом, что каждый атом кислорода оказывается общим для двух тетраэдров (что отвечает составу SiO_2). Эти модификации различаются взаимным расположением тетраэдров SiO_4.

Различие в способах соединения структурных единиц друг с другом определяет структуру и состав кислородсодержащих кислот и их солей. Для хлора (VII) возможны производные только иона ClO_4^- — это хлорная кислота:

и ее соли — хлораты (VII), например $KClO_4$.

Для серы возможны серные кислоты состава:

серная H_2SO_4 — двусерная $H_2S_2O_7$ — трисерная $H_2S_3O_{10}$

и отвечающие им соли:

Na_2SO_4	$Na_2S_2O_7$	$Na_2S_3O_{10}$
сульфат (VI)	дисульфат (VI)	трисульфат (VI)

В случае фосфора (V) состав кислот и их солей значительно разнообразнее, чем для серы (VI):

фосфорная H_3PO_4 — двуфосфорная $H_4P_2O_7$ — триметафосфорная $(HPO_3)_3$

триполифосфорная $H_6P_3O_{10}$

Для ознакомления с некоторыми типами фосфорных кислот рассмотрим взаимодействие с водой летучей модификации оксида фосфора (V). Как первую стадию гидратации можно рассматривать образование тетраметафосфорной кислоты:

$$P_4O_{10} + 2H_2O = (HPO_3)_4$$

При дальнейшей гидратации тетраметафосфорная кислота превращается в тетраполифосфорную кислоту:

$$(HPO_3)_4 + H_2O = H_6P_4O_{13}$$

Далее происходит отщепление молекул H_3PO_4 с образованием триполифосфорной кислоты:

$$H_6P_4O_{13} + H_2O = H_3PO_4 + H_5P_3O_{10},$$

а затем дифосфорной кислоты.

$$H_5P_3O_{10} + H_2O = H_3PO_4 + H_4P_2O_7$$

и, наконец, ортофосфорной кислоты:

$$H_4P_2O_7 + H_2O = 2H_3PO_4$$

Взаимодействие с водой нелетучих модификаций P_2O_5 протекает значительно сложнее — через образование полифосфорных кислот сложного состава. Для ускорения разрушения полимерного оксида и полифосфорных кислот с образованием H_3PO_4 необходимо нагревание в присутствии сильных кислот.

Еще более разнообразны по структуре и составу соли оксокремниевых кислот. Сами кислоты в изолированном виде не выделены. Структурной единицей оксосиликатов, как и оксида кремния (IV), являются тетраэдрическая группировка атомов SiO_4. Два соседних кремнекислородных тетраэдра SiO_4 соединены друг с другом только через один атом кислорода. Если в кристалле SiO_2 (координационная решетка) каждый тетраэдр SiO_4 предоставляет на образование связей четыре вершины, то в оксокислотах — одну, две или три вершины (см. табл. 28). С увеличением числа способов объединения друг с другом структурных единиц $ЭO_4$ в ряду Cl (VII)—S (VI)—P (V)—Si (IV) число оксосоединений резко возрастает.

1. Олеум представляет собой смесь серной, двусерной и трисерной кислот. Составьте уравнения их образования при растворении SO_3 в H_2SO_4. Почему для серы (VI) возможны оксоанионы лишь цепного строения?

2. При взаимодействии CaO с P_2O_5 образуются фосфаты состава $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_2P_2O_7$, $Ca(PO_3)_2$. В чем заключается причина их разнообразия? При ответе воспользуйтесь данными таблицы 28. Составьте структурные формулы образующих эти соли кислот. Дайте названия солям и кислотам.

Решение.

PO_4^{3-}	$P_2O_7^{4-}$	$(PO_3)_3^{3-}$
монофосфат (V)-ион	дифосфат (V)-ион	трифосфат (V)-ион

Причина разнообразия оксофосфатов (V) заключается в том, что тетраэдрические структурные единицы PO_4 могут объединяться в открытые и замкнутые цепи разной длины.

3. В стране поставлена задача увеличения производства высококонцентрированных удобрений, жидких комплексных удобрений на основе суперфосфорной кислоты. Суперфосфорную кислоту называют также фосфолеумом. Какие возможны продукты взаимодействия P_2O_5 с H_3PO_4? Каково их строение?

4. Составьте уравнение получения триполифосфата калия при взаимодействии 2 моль K_2HPO_4 и 1 моль KH_2PO_4. На чем основано его применение как компонента жидких моющих средств?

5. Составьте структурные формулы кислот, образующихся при последовательной гидратации летучей модификации оксида фосфора (V).

6. Чем различаются по строению: а) $(SO_3)_3$ и $(SO_3)_\infty$; б) P_4O_{10} и P_2O_5?

7. Объясните характер изменения ΔH_f° диоксидов в зависимости от атомного номера элементов IV группы (рис. 106).

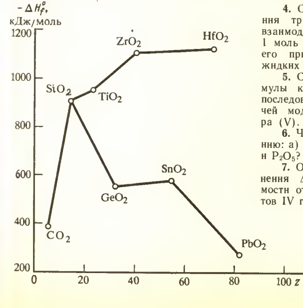


Рис. 106. Зависимость ΔH_f диоксидов элементов IV группы от атомного номера элементов

СИЛИКАТЫ И АЛЮМОСИЛИКАТЫ — ОСНОВА ЗЕМНОЙ КОРЫ

Силикаты. Земная кора почти полностью (90 мас. доли, %) состоит из кремнезема, силикатов и алюмосиликатов. Эти минералы составляют основу всех горных пород и продуктов их выветривания — почвы, песка, глины. Силикатами и алюмосиликатами являются все неорганические строительные материалы как естественного (гранит), так и искусственного происхождения (кирпич, цемент). Силикатами является стекло. Столь широкое многообразие соединений кремния с кислородом объясняется тем, что кислород и кремний — наиболее распространенные элементы литосферы (см. табл. 2) и кремнекислородные структурные единицы способны сочетаться друг с другом множеством способов, порождая разнообразие соединений.

Оксосиликатные тетраэдрические структурные единицы могут существовать в виде тетраэдрического иона, объединяться попарно за счет одной вершины, предоставлять на связь с соседними две вершины, образуя цепь:

SiO_4^{4-} — ортосиликат-ион

$Si_2O_7^{6-}$ — диортосиликат-ион

$(SiO_3^{2-})_3$ — триметасиликат-ион

Этим анионам соответствуют минералы: $Zr[SiO_4]$ — циркон, $Sc_2[Si_2O_7]_3$ — тортвейтит, $K_2Zr[Si_3O_9]$ — вадеит.

Приведенные относительно простые структурные единицы в свою очередь могут объединяться в полимерные цепи (см. табл. 28), ленты и слои (рис. 107) состава SiO_3^{2-}, $Si_4O_{11}^{6-}$, $Si_2O_5^{2-}$ ($Si_4O_{10}^{4-}$). В двух последних случаях каждый из оксосиликатных тетраэдров на связь с соседними предоставляет три вершины (сравни строение слоистой модификации P_2O_5). В этих силикатах катионы располагаются между соответствующими цепями, лентами и слоями. Производными полимерного цепного аниона SiO_3^{2-} являются *пироксены*, например минерал *энстатит* $Mg[SiO_3]$, а ленточного аниона — *амфиболы, тремолит* $Ca_2Mg_5(OH)_2[Si_4O_{11}]_2$.

Алюмосиликаты. Алюмосиликаты можно рассматривать как кремнезем и силикаты, в которых часть оксосиликатных тетраэдров SiO_4 заменена на оксоалюминатные тетраэдры AlO_4. Так, частичное замещение атомов Si (IV) на атомы Al (III) в SiO_2 (Si_4O_8) дает алюмосиликатные анионы трехмерного каркасного типа $[AlSi_3O_8]^-$, $[Al_2Si_2O_8]^{2-}$. В пустоты каркаса внедряются катионы K^+, Na^+, Ca^{2+}. Производные этих анионов — *полевые шпаты* — наиболее распространенный тип алюмосиликатов. К ним относятся минералы *ортоклаз* $K[AlSi_3O_8]$, *альбит* $Na[AlSi_3O_8]$, *анортит* $Ca[Al_2Si_2O_8]$.

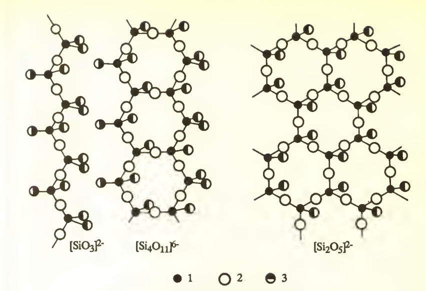


Рис. 107. Полимерные оксосиликатные ионы:
1 — атом Si; *2* — мостиковый атом O; *3* — концевой атом O

При замене атомов Si (IV) в силикатных анионах слоистой структуры $Si_2O_5^{2-}$ ($Si_4O_{10}^{4-}$) атомами Al (III) образуются слоистые алюмосиликатные анионы, например $AlSi_3O_{10}^{5-}$. К алюмосиликатам этого типа относятся минералы группы слюд, например мусковит $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ (часть атомов алюминия находится в октаэдрическом окружении атомов кислорода).

Алюмосиликатом является нефелин $NaK[Al_2Si_2O_8]$.

Катионы силикатов и алюмосиликатов размещаются в кристаллах между цепями и слоями из тетраэдрических структурных единиц SiO_4 и AlO_4, компенсируя заряд силикатных и алюмосиликатных анионов.

Глины. В процессе длительного воздействия на горные породы углекислого газа и воды происходит выветривание природных силикатов и алюмосиликатов. Выветривание полевого шпата — ортоклаза — можно представить следующей схемой:

$$2K[AlSi_3O_8] + 2H_2O + CO_2 = Al_2(OH)_4[Si_2O_5] + K_2CO_3 + 4SiO_2$$

В результате выветривания полевых шпатов образуется кварц и глинистый минерал *каолинит* — гидроксосиликат алюминия $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$. Чистый каолинит (каолин) представляет собой белую массу. Обычные же глины являются смесями каолинита с песком, известняком, оксидами железа и других металлов, часто имеют бурую окраску за счет оксидов железа. Глины с большим содержанием песка (30—40%) называют *суглинками*, а с большим содержанием известняка и доломита (50—80%) — *мергелями*. Мергель используется в производстве цемента и как строительный материал.

Каолин применяют в гончарном и керамическом производствах, а также в качестве наполнителя резины, а также при производстве бумаги.

Кристаллы каолина имеют пластинчатое строение. Этим обусловлена непроницаемость глины и ее пластичность.

1. Сравните способы сочетания тетраэдров $ЭO_4$ и строение: а) $(SiO_3^{2-})_3$, $(PO_3^-)_3$ и $(SO_3)_3$; б) $Si_2O_5^{2-}$ и P_2O_5.

2. При взаимодействии CaO и SiO_2 образуются Ca_2SiO_4, $Ca_3Si_2O_7$, $CaSiO_3$. Чем объясняется разнообразие силикатов кальция?

3. К минералам группы пироксенов относятся энстатит $Mg[SiO_3]$, диопсид $CaMg[SiO_3]_2$, сподумен $LiAl[SiO_3]_2$. Каков структурный мотив полимерного аниона SO_3^- ?

4. Минерал берилл (изумруд) — силикат состава $Be_3Al[Si_6O_{18}]$. Составьте структурную формулу аниона $(SiO_3^{2-})_6$.

5. Силикатами слоистого строения являются тальк $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$ и каолинит (основа глин) $Al_2(OH)_4[Si_2O_6]$. Минералы каолинит, тальк очень мягкие, легко расслаиваются на чешуйки. Тальк, например, применяется в качестве смазки. Чем обусловлены эти свойства минералов?

6. Как можно объяснить огромное многообразие в земной коре силикатов и алюмосиликатов?

7. Гранит представляет собой смесь кристалликов кварца, слюды и полевого шпата. Средний химический состав гранита (в масс. долях): 50% O, 25% Si, остальное — Al, Fe, Mg, Ni, Cu и другие элементы. В чем отличие структуры кварца, слюды, полевого шпата? Почему получение металлов из гранита экономически невыгодно?

8. Приведите схему выветривания полевого шпата анортита $Ca[Al_2Si_2O_8]$.

9. Объясните, почему слоистые силикаты (например, тальк, каолинит) обладают большей мягкостью и легче расслаиваются, чем слоистые алюмосиликаты (мусковит).

VIII. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ

Жизнь есть способ существования белковых тел, существенным моментом которого является *постоянный обмен веществ с окружающей их внешней природой...*

Ф. Энгельс

Проблемы химической экологии созданы самим человеком и возникли как результат длительной, а в последнее столетие и чрезвычайно бурной производственной деятельности человечества.

В. А. Легасов

С начала нашего века население Земли выросло втрое, а объем хозяйственной деятельности в 20 раз. Масштабы воздействия человека на природу стали соизмеримыми с масштабами глобальных природных процессов, что может привести к нарушению энергетического и генетического баланса в природе. Возникла реальная экологическая опасность для человечества. Сегодня человек должен защищать среду своего обитания от собственного воздействия на нее. В охране окружающей среды особенно велика роль химии и химической технологии.

ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ОХРАНА АТМОСФЕРЫ

Источником загрязнения атмосферы являются предприятия черной и цветной металлургии, тепловые электростанции, автомобильный транспорт и др. В атмосферу выбрасываются различные газы и пыль. Из космоса видны дымовые шлейфы и скопления дыма над крупными промышленными районами.

На состояние атмосферы существенное влияние оказывают продукты сгорания ископаемого топлива. С 1900 г. использование топлива увеличилось в 10 раз. В атмосферу ежегодно выбрасывается более 200 миллионов тонн оксидов углерода, серы, азота.

Выброс в атмосферу больших количеств углекислого газа нарушает круговорот углерода в природе — переход его органических соединений в неорганические и наоборот. За счет фотосинтеза:

$$n\,CO_2 + m\,H_2O = C_nH_{2m}O_m + n\,O_2$$

ежегодно образуется около 80 млрд. т органических веществ, выделяется $1 \cdot 10^{11}$ т кислорода и аккумулируется в растениях $1{,}7 \cdot 10^{21}$ кДж солнечной энергии. В атмосферу CO_2 возвращается за счет процессов дыхания животных и растений, разложения их останков.

Все увеличивающееся содержание CO_2 в атмосфере вызывает так называемый *парниковый эффект*. Углекислый газ атмосферы свободно пропускает на Землю излучение Солнца, но сильно задерживает тепловое излучение Земли. Слой CO_2 играет такую же роль как стекло в парниках. За последние 100 лет средняя температура на поверхности Земли возросла на 0,5—0,6 градуса. Дальнейшее накопление углекислого газа в атмосфере может привести к изменению климата на Земле. Многие ученые полагают, что это вызовет таяние льдов и катастрофическое повышение уровня Мирового океана.

Наибольшие количества SO_2 выбрасывают тепловые электростанции и предприятия цветной металлургии за счет окислительного обжига сульфидных руд. При растворении в капельках влаги тумана, дождя, облаков оксиды неметаллов (в основном SO_2) образуют кислотные дожди. Это приводит к понижению pH осадков, вызывает рост кислотности водоемов, гибель их обитателей. Из-за переноса воздушных масс на большие расстояния (трансграничные переносы) опасное повышение кислотности водоемов захватывает большие территории. Кислотные дожди вызывают коррозию металлов, нарушение лако-красочных покрытий. Под губительным действием оксидов серы и азота разрушаются строительные материалы, памятники архитектуры.

Очень остро стоит перед человечеством проблема выхлопных газов автотранспорта. Составные части выхлопных газов — это оксид углерода (II), оксиды азота, оксид серы (IV), углеводороды, соединения свинца.

Оксид углерода (II) взаимодействует с гемоглобином крови в 200 раз активнее кислорода и снижает способность крови быть переносчиком O_2.

Даже незначнтельное содержание CO в воздухе оказывает вредное воздействие на здоровье. От воздействия CO страдают курильщнки табака. Вот некоторые данные обследовання американских докеров на содержанне в кровн карбоксн-гемоглобнна COH_b — продукта прнсоеднненння CO к гемоглобину. У тех, кто выкурнвает $^1/_2$ пачкн сngарет в день, содержвнне COHb в кровн в 2,5 раза больше, чем у некурящнх; у выкурнвающнх 1 пачку — в 3 раза, а 2 н более пачек — почти в 5 раз. Повышенне содержання COHb в кровн вынуждает сердце работать ннтенснвнее, что прнводнт к преждевременному его нзносу.

Выхлопные газы могут быть причиной образования смога над городами. Этот процесс можно представить такой схемой: выделяющийся с выхлопными газами оксид азота (II) окисляется кислородом:

$$NO + {}^1/_2O_2 = NO_2$$

Под действием ультрафиолетового излучения Солнца молекулы распадаются. Образовавшийся атомарный кислород при взаимодействии с молекулярным кислородом образует озон:

$$\begin{array}{l} NO_2 + h\nu = NO + O \\ O + O_2 = O_3 \\ \hline NO_2 + O_2 \xrightarrow{h\nu} NO + O_3 \\ O_3 + NO = O_2 + NO_2 \end{array}$$

Озон и атомарный кислород вступают в реакции с углеводородами, что приводит к образованию токсичных продуктов — смога — ядовитого загрязнения атмосферы городских районов с интенсивным автомобильным движением.

В выхлопных газах содержатся соединения свинца. Свинец — токсичный элемент, обладает кумулятивными свойствами, действует на ферментные системы и обмен веществ, накапливается в морских отложениях и в пресной воде. В продуктах сгорания топлива содержится также ртуть — один из опасных загрязнителей пищевых продуктов, особенно морского происхождения; она накапливается в организме и вредно действует на нервную систему.

Токсичные соединения металлов попадают в атмосферу с выбросами предприятий цветной и черной металлургии, а также в результате сжигания мусора и отходов. Эти источники загрязнения атмосферы соединениями токсичных металлов значительно превосходят по вредности природные источники загрязнений — вулканы.

Очистка газовых выбросов химических предприятий от оксидов азота основывается на каталитическом разложении, восстановлении природным газом или аммиаком. Очистка от SO_2 основана на окислении S (IV) в S (VI) и использовании кислотных свойств оксидов серы. При этом достигается очень высокая степень очистки.

Незначительное содержание оксида серы (IV) в отходящих газах тепловых электростанций делает его утилизацию химическими методами экономически нецелесообразной. Наиболее приемлемый вариант решения этой проблемы — очистка топлива от соединений серы до сжигания. Вот пример такого решения. Природный газ, который добывают вблизи Астрахани, содержит большое количество сероводорода. Его удаляют из газа растворением в органических растворителях. Затем H_2S выделяют из раствора и за счет неполного окисления переводят в ценный продукт — серу.

Ведутся исследования по применению микробиологических методов для очистки жидкого и твердого топлива от соединений серы.

Одним из кардинальных решений проблемы защиты окружающей среды является использование водорода в качестве топлива, а также применение электрохимических топливных элементов. Быстрыми темпами совершенствуется атомная энергетика.

ОХРАНА ГИДРОСФЕРЫ

В природных условиях осуществляется постоянный круговорот воды, сопровождающийся процессами ее очистки. За счет солнечной энергии вода испаряется с поверхности водоемов, переходя в атмосферу, а при конденсации выпадает в виде дождя и снега. Вода выносит огромные массы растворенных веществ в моря и океаны, где происходят сложные химические и биохимические процессы.

В связи с развитием промышленности, ростом городов расход воды все увеличивается. Одновременно усиливается загрязнение воды промышленными и бытовыми отходами. Это приводит к нарушению естественных процессов самоочищения водоемов, наносит ущерб их обитателям.

Важным показателем качества воды является количество растворенного в ней кислорода. Кислород необходим для жизни обитателей водоемов. За счет деятельности аэробных бактерий кислород используется для окисления органических веществ останков животных и растительных организмов с образованием CO_2, H_2O, а также небольших количеств NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, которые усваиваются растениями. Тем самым осуществляется самоочищение водоема. При избытке органических веществ растворенного кислорода оказывается уже недостаточно для существования аэробных бактерий. В этих условиях процесс разложения органических веществ выполняют анаэробные бактерии с образованием CH_4, NH_3, H_2S, H_3P. Вода приобретает гнилостный запах, гибнет рыба и другие обитатели водоемов.

Большой вред природным водам наносят растворенные в сточных водах минеральные удобрения, смываемые с поверхности почвы. Удобрения (в особенности нитраты, фосфаты) вызывают бурное разрастание сорной травы и водорослей. Это приводит к засорению водоемов и их гибели.

Способы очистки сточных вод зависят от характера содержащихся в них загрязнений. Бытовые сточные воды в основном содержат органические вещества. Поэтому они после обеззараживания хлором или озоном подвергаются биологической очистке.

При биохимическом окислении органических веществ образуется биомасса, которую используют для получения белково-витаминного концентрата для подкормки животных. Биологически очищенную воду можно сбрасывать в естественные водоемы, где осуществляется дальнейшая естественно-биологическая очистка.

Для очистки сточных вод от органических веществ применяются радиационные методы (например, γ -излучение). Радиационное излучение аналогично действию сильных окислителей, так как продукты радиолиза воды HO_2, H_2O_3 и др. по окислительным свойствам близки к хлору и озону. Применение γ -радиации позволяет не только уничтожить вредные микроорганизмы, но и ядовитые вещества (красители, пестициды, поверхностно-активные вещества, фенолы).

Очистка промышленных сточных вод весьма сложна. Они содержат вещества, которые являются ядами для микроорганизмов и не могут быть очищены биологическими методами. Удаление соединений металлов может быть осуществлено осаждением их в виде нерастворимых веществ, экстракции органическими растворителями.

Для очистки воды от неорганических солей применяются дистилляция, вымораживание и другие методы (электродиализ, обратный осмос).

Наиболее надежный способ защиты водоемов основан на создании экономически рациональных замкнутых систем, обеспечивающих многократное использование воды в производстве.

1. Ежегодно в атмосферу выделяется около 150 млн. т SO_2. Сколько тонн 100%-ной серной кислоты теоретически можно получить из этого количества диоксида серы?

2. Кислотные дожди в основном содержат серную кислоту. Объясните ее образование, имея в виду, что в состав пыли золы тепловых электростанций входят оксиды металлов, которые играют роль катализатора окисления SO_2.

3. Образование в атмосфере сернокислотных дождей возможно фотохимическим путем:

$$SO_2 + h\nu = SO_2^*$$
$$SO_2^* + O_2 = SO_3 + O$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Объясните возможность указанных реакций.

4. Под действием атмосферного SO_2 мрамор превращается в гипс. Составьте уравнение реакции, приводящей к разрушению мрамора.

5. В выхлопных газах автомобиля имеется NO. Объясните возможность его образования, имея в виду, что в цилиндре автомобильного двигателя достигается высокое давление и температура порядка 2400 K.

В какие реакции вступает NO в воздухе?

6. Для уменьшения содержания NO в выхлопных газах применяют катализаторы, которые способствуют реакции NO с H_2 или с CO. Составьте уравнения реакций.

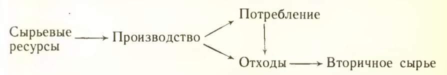
7. Плотная дымка, окутывающая многие промышленные районы, представляет собой распыленный сульфат аммония. Объясните его образование.

БЕЗОТХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СЫРЬЯ

Д. И. Менделеев считал, что «в химии нет отходов, а есть неиспользованное сырье». Любые отходы могут быть использованы как сырье для получения других химических продуктов. Но пока отходы имеются почти в любом производстве. Выбрасываются не только соединения, загрязняющие окружающую среду, но и содержащие ценные вещества.

Важнейшей задачей химической технологии является комплексное использование сырья, создание производств без отходов. Сущность безотходной технологии передает следующая схема:



Этот организованный и регулируемый человеком технологический круговорот сырья, продукции и отходов представляет собой замкнутую экологическую систему наподобие природной, в которой продукты жизнедеятельности одних организмов используются другими организмами и в целом осуществляется саморегулирующийся биогеохимический круговорот веществ.

1. По безотходной технологии перерабатывают ильменит $FeTiO_3$. Для этого его спекают с коксом:

$$2FeTiO_3 + C = 2Fe + 2TiO_2 + CO_2$$

Из оксида титана (IV) получают хлорид титана (IV), а из последнего магний термическим методом — металлический титан. Образующийся при этом хлорид магния подвергают электролизу; магний и хлор возвращают в производство. Составьте уравнения указанных процессов.

2. Примером комплексного использования сырья может служить переработка апатито-нефелиновой руды. Эту руду флотацией разделяют на апатит и нефелин. При переработке нефелина $(Na, K)_2Al_2Si_2O_8$ получают глинозем, содовые продукты и цемент. Для этого нефелин и известняк спекают при 1200 °С, образовавшуюся массу выщелачивают водой — образуется раствор гидроксоалюминатов натрия, калия и шлам $CaSiO_3$. Через раствор пропускают ранее образовавшийся CO_2. Выделившийся при этом в осадок гидроксид алюминия обезвоживают.

Из апатита $Ca_5(PO_4)_3F$ разложением серной кислотой получают фосфорную кислоту, фосфорные удобрения, производные фтора (фториды, фторокремниевая кислота), гипс.

Приведите уравнения реакций, отражающих комплексную переработку апатито-нефелиновой руды.

НООСФЕРА — СФЕРА РАЗУМА

К. Марксу принадлежат слова: «... культура,— если она развивается стихийно, а не направляется сознательно... оставляет после себя пустыню...»

Человек — часть природы, поэтому и производительную деятельность человека надо рассматривать в рамках природы и ее возможностей. В. И. Вернадский полагал, что человечеству предстоит научиться планомерно развивать биосферу, научиться такому образу поведения, который стимулировал бы дальнейший прогресс. В будущем средой обитания человечества будет так называемая ноосфера (ноо — по-гречески разум), что производство и потребление будут организованы разумно и рационально; будет достигнута гармония между человеческим обществом и природой.

В. И. Вернадский писал: «В геологической истории биосферы перед человеком открывается огромное будущее, если он поймет это и не будет употреблять свой разум и свой труд на самоистребление».

ЛИТЕРАТУРА

Ахметов Н. С. Неорганнческая химня.— М.: Просвещение, 1990.

Ахметов Н. С. Общая и иеоргаиическая химня.— М.: Высшая школа, 1988.

Ахметов Н. С., Азнзова М. К., Бадыгииа Л. М. Лабораториые н семннарскне занятня по неорганнческой хнмии.— М.: Высшая школа, 1988.

Браун Т., Лемей Г. Ю. Химня — в центре наук.— М.: Мнр, 1983.

Зайцев В. А. Безотходные и малоотходные процессы сегодня н завтра.— М.: Знание, 3, 1987.

Иванов-Эмин Б. Н., Мартыненко Б. В. Некоторые вопросы современной неорганической хнмнн // Хнмия в школе.— 1984.— № 3.— С. 22—25.

Корольков Д. В. Основы неоргаиической химни.— М.: Просвещеиие, 1982.

Кузиецов В. И. Общая химня. Теидеиции развнтия.— М.: Высшая школа, 1989.

Легасов В. А. Проблемы развития химии: прорыв в будущее.— М.: Знание, 1, 1987.

Чаркнн О. П. Проблемы теории валентиости, химические связи, молекуляриые структуры.— М.: Зиаиие, 7, 1987.

Ягодии Г. А., Третьякова Л. Г. Химическая техиология и охраиа окружающей среды.— М.: Знаине, 3, 1984.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Учебное издание

Ахметов Наиль Сибгатович

АКТУАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ КУРСА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Зав. редакцией *А. Н. Соколов.* Редактор *Т. В. Литвиненко.* Младшие редакторы *М. В. Зарвирова, Е. Н. Коркина, Т. Н. Клюева.* Художник *Г. А. Альтшуль.* Художественный редактор *И. В. Короткова.* Технический редактор *Е. Н. Зелянина.* Корректор *И. В. Чернова*

ИБ № 13478

Сдано в набор 04.05.90. Подписано к печати 17.10.91. Формат 60×90 1/16. Бум. офсет № 2. Гарнит. литер. Печать офсетная. Усл. печ. л. 14,0+0,25 форз. Усл. кр.-отт. 14,69. Уч.-изд. л. 15,0+0,42 форз. Тираж 102 000 экз. Заказ 2512.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Министерства печати и массовой информации Российской Федерации. 129846, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Смоленский полиграфкомбинат Министерства печати и массовой информации Российской Федерации. 214020, Смоленск, ул. Смольянинова, 1.

